PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-172448**
(43)Date of publication of application : **21.06.1994**

---

(51)Int.CI.
C08F210/00
C08F 4/658
C08J 7/18
// C08L 23:00

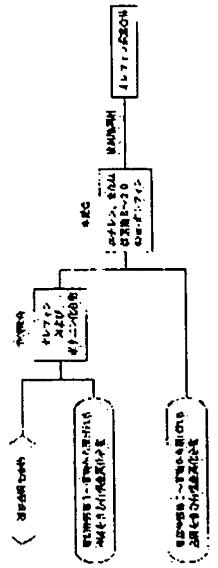
---

(21)Application number : **04-324447**
(22)Date of filing : **03.12.1992**
(71)Applicant : **MITSUI PETROCHEM IND LTD**
(72)Inventor : **KOJO SHINICHI**
KIOKA MAMORU

---

(54) OLEFINIC POLYMER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:
PURPOSE: To obtain the subject polymer useful for molding large-sized containers, having high melt tension, excellent transparency, rigidity and impact resistance by (co)polymerizing an olefin comprising ethylene as an essential component in the presence of a specific catalyst and irradiating the polymer with radiation.
CONSTITUTION: An olefin comprising ethylene as an essential component is (co)polymerized in the presence of (A) a preliminary polymerization catalyst obtained by preliminarily polymerizing an olefin and a polyene compound such as 1,6-heptadiene with (i) a catalytic compound of a transition metal compound and (ii) a catalytic component of an organometallic compound containing a metal selected from group I to group III of the periodic table in an amount to give 0.01-2,000g of the olefin and the polyene compound based on 1g of the component (i) and (B) a catalytic component of an organometallic compound containing a metal selected from group I to group III of the periodic table. Then the prepared polymer is irradiated with radiation such as electron rays in the range of preferably 0.1-100 Mrad to give the objective polymer.



LEGAL STATUS
[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-172448
(43)Date of publication of application : 21.06.1994

(51)Int.CI.
C08F210/00
C08F 4/658
C08J 7/18
// C08L 23:00

(21)Application number : 04-324447
(22)Date of filing : 03.12.1992

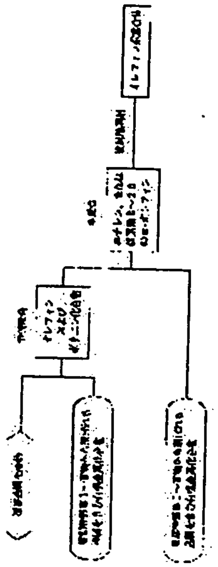
(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
(72)Inventor : KOJO SHINICHI
[illegible] MAMORU

(54) OLEFINIC POLYMER AND IT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polyn
sized containers, having high melt tensi
rigidity and impact resistance by (co)po
comprising ethylene as an essential con
specific catalyst and irradiating the pol

CONSTITUTION: An olefin comprising ethylene as an essential component is (co)polymerized in the presence of (A) a preliminary polymerization catalyst obtained by preliminarily polymerizing an olefin and a polyene compound such as 1,6-heptadiene with (i) a catalytic compound of a transition metal compound and (ii) a catalytic component of an organometallic compound containing a metal selected from group I to group III of the periodic table in an amount to give 0.01-2,000g of the olefin and the polyene compound based on 1g of the component (i) and (B) a catalytic component of an organometallic compound containing a metal selected from group I to group III of the periodic table. Then the prepared polymer is irradiated with radiation such as electron rays in the range of preferably 0.1-100 Mrad to give the objective polymer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)【発行国】日本国特許庁（ＪＰ）

(12)【公報種別】公開特許公報（Ａ）

(11)【公開番号】特開平６－１７２４４８

(43)【公開日】平成６年（１９９４）６月２１日

(54)【発明の名称】オレフィン系重合体およびその製造方法

(51)【国際特許分類第５版】

C08F210/00　MJR　9053-4J

4/658　MFG　9053-4J

C08J　7/18　CES　7310-4F

// C08L 23:00　7107-4J

【審査請求】未請求

【請求項の数】６

【全頁数】２１

(21)【出願番号】特願平４－３２４４４７

(22)【出願日】平成４年（１９９２）１２月３日

(71)【出願人】

【識別番号】０００００５８８７

【氏名又は名称】三井石油化学工業株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区霞が関三丁目２番５号

(72)【発明者】

【氏名】古城　真一

【住所又は居所】山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号　三井石油化学工業株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】木岡　護

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 6 - 172448

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1994 (1994) June 2 1 day

(54) [Title of Invention] OLEFIN POLYMER AND ITS MANUFACTURING METHOD

(51) [International Patent Classification 5th Edition]

C08F210/00　MJ R　905 3- 4J

4/658　MFG　905 3- 4J

C08J 7/18　CES　7 31 0-4F

// C08L 23: 00　7107-4J

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 6

[Number of Pages in Document] 21

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 4 - 324447

(22) [Application Date] 1992 (1992) December 3 days

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000005887

[Name] MITSUI CHEMICALS INC. (DB 69-056-7037)

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Kasumigaseki 3-Chome 2-5

(72) [Inventor]

[Name] Kojo　Shinichi

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6-Chome 1-2　Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037)

(72) [Inventor]

[Name] Kioka　protection

【住所又は居所】山口県玖珂郡和木町和木六丁目１番２号　三井石油化学工業株式会社内

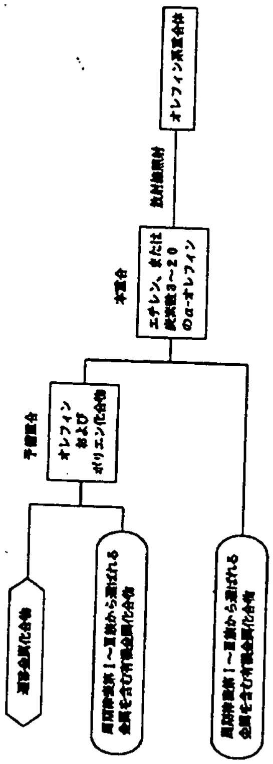
(74)【代理人】

【弁理士】

(57)【要約】

【構成】　［I］遷移金属化合物触媒成分［A］および周期律表第I～III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分［B］に、オレフィンとポリエン化合物とが、前記成分［A］１ｇ当り０．０１～２０００ｇの量で、予備重合されてなる予備重合触媒と、［II］周期律表第I～III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分との存在下に、エチレンまたは炭素数３～２０のα-オレフィンを必須成分とするオレフィンを重合または共重合させて得られる重合体に放射線が照射されてなるオレフィン系重合体およびその製造方法。

【効果】　高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体を製造することができる。


オレフィン系重合体
放射線照射
本重合
エチレン、または炭素数3～20のα-オレフィン
予備重合
オレフィンおよびポリエン化合物
遷移金属化合物
周期律表第I～III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物
周期律表第I～III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物

【特許請求の範囲】

【請求項１】［I］［A］遷移金属化合物触媒成分、お

[Address] Inside of Yamaguchi Prefecture Kuga-gun Waki-cho Waki 6-Chome 1-2　Mitsui Chemicals Inc. (DB 69-056-7037)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Constitution]　[I]

[Effect(s)]　Olefin polymer which possesses high melt tension can be produced.

[Claim(s)]

[Claim 1] [I] [A] In organometallic compound catalyst compon

よび［Ｂ］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分に、

オレフィンとポリエン化合物とが、前記［Ａ］遷移金属化合物触媒成分１ｇ当り０．０１～２０００ｇの量で予備重合されてなる予備重合触媒と、

［II］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分との存在下に、エチレンを必須成分とするオレフィンを重合または共重合させて得られた重合体に、放射線が照射されてなることを特徴とするオレフィン系重合体。

【請求項２】［Ｉ］［Ａ］遷移金属化合物触媒成分、および［Ｂ］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分に、

オレフィンとポリエン化合物とが、前記［Ａ］遷移金属化合物触媒成分１ｇ当り０．０１～２０００ｇの量で予備重合されてなる予備重合触媒と、

［II］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分との存在下に、炭素数が３以上のオレフィンを必須成分とするオレフィンを重合または共重合させて得られた重合体に、放射線が照射されてなることを特徴とするオレフィン系重合体。|

【請求項３】　放射線量が前記重合体の吸収線量として０．１～１００Mradの範囲の量である請求項１または２に記載のオレフィン系重合体。|

【請求項４】［Ｉ］［Ａ］遷移金属化合物触媒成分、および［Ｂ］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分に、

オレフィンとポリエン化合物とが、前記［Ａ］遷移金属化合物触媒成分１ｇ当り０．０１～２０００ｇの量で予備重合されてなる予備重合触媒と、

［II］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分との存在下に、エチレンを必須成分とするオレフィンを重合または共重合させ、

ent which includes metal which is chosen from transition metal compound catalyst component ,and [B] Periodic Table Group I to Group III,

Prepolymerization being done olefin and polyene compound, at quantity of theaforementioned [A] transition metal compound catalyst component per gram 0.01 to 2000g,
prepolymerization catalyst which becomes and,

[II] Under existing of organometallic compound catalyst component which includes metal being chosen fromthe Periodic Table Group I to Group III, polymerization or copolymerization doing olefin which designates ethylene as theessential ingredient, radiation being irradiated by polymer which it acquires, theolefin polymer which designates that it becomes as feature.

[Claim 2] [I] [A] In organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosen from transition metal compound catalyst component ,and [B] Periodic Table Group I to Group III,

Prepolymerization being done olefin and polyene compound, at quantity of theaforementioned [A] transition metal compound catalyst component per gram 0.01 to 2000g,
prepolymerization catalyst which becomes and,

[II] Under existing of organometallic compound catalyst component which includes metal being chosen fromthe Periodic Table Group I to Group III, polymerization or copolymerization doing olefin where carbon number designates theolefin of 3 or greater as essential ingredient, radiation being irradiated by thepolymer which it acquires, olefin polymer which designates that it becomes asfeature.

[Claim 3] Radiation dose olefin polymer which is stated in Claim 1 or 2 which is a quantityof range of 0.1 to 100 Mrad as amount of absorbed radiation of aforementioned polymer.

[Claim 4] [I] [A] In organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosen from transition metal compound catalyst component ,and [B] Periodic Table Group I to Group III,

Prepolymerization being done olefin and polyene compound, at quantity of theaforementioned [A] transition metal compound catalyst component per gram 0.01 to 2000g,
prepolymerization catalyst which becomes and,

[II] Under existing of organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosenfrom Periodic Table Group I to Group III, polymerization or copolymerization doing olefin which designates ethyleneas essential ingredient,

次いで得られた重合体に放射線を照射することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項５】［Ｉ］［Ａ］遷移金属化合物触媒成分、および［Ｂ］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分に、

オレフィンとポリエン化合物とが、前記［Ａ］遷移金属化合物触媒成分１ｇ当り０．０１～２０００ｇの量で予備重合されてなる予備重合触媒と、

［II］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分との存在下に、炭素数が３以上のオレフィンを必須成分とするオレフィンを重合または共重合させ、

次いで得られた重合体に放射線を照射することを特徴とするオレフィン系重合体の製造方法。

【請求項６】　放射線量が前記重合体の吸収線量として０．１～１００Mradの範囲の量である請求項４または５に記載のオレフィン系重合体の製造方法。|

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の技術分野】本発明は、高いメルトテンションを有し、ブロー成形法、真空成形法などによって大型容器を成形し得るようなオレフィン系重合体およびその製造方法に関するものである。

【０００２】

【発明の技術的背景】高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどに代表されるオレフィン系重合体は、透明性に優れると共に、剛性、衝撃強度などの機械的強度に優れているため、従来より、射出成形法、押出成形法などによってフィルムなどに成形されている。

【０００３】ところでこのようなオレフィン系重合体は、一般的にメルトテンション（溶融張力、ＭＴ）が低いため、例えばブロー成形によって大型容器（ボトル等）

Manufacturing method of olefin polymer which designates that radiation is irradiatedto polymer which is acquired next as feature.

[Claim 5] [I] [A] In organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosen from transition metal compound catalyst component ,and [B] Periodic Table Group I to Group III,

Prepolymerization being done olefin and polyene compound, at quantity of theaforementioned [A] transition metal compound catalyst component per gram 0.01 to 2000g, prepolymerization catalyst which becomes and,

[II] Under existing of organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosenfrom Periodic Table Group I to Group III, polymerization or copolymerization doing olefin where carbon number designatesthe olefin of 3 or greater as essential ingredient,

Manufacturing method of olefin polymer which designates that radiation is irradiatedto polymer which is acquired next as feature.

[Claim 6] Radiation dose manufacturing method of olefin polymer which is stated in Claim 4 or 5 which isa quantity of range of 0.1 to 100 Mrad as amount of absorbed radiation of aforementionedpolymer.

[Description of the Invention]

[0001]

[Technological field of invention] This invention has high melt tension, large type container, it is something regarding theolefin polymer and its kind of manufacturing method which can form with blow molding method and the vacuum forming method etc.

[0002]

[Technological background of invention] Olefin polymer which is represented in high density polyethylene , linear low density polyethylene and polypropylene etc, as it is superior in transparency, because it is superior in the stiffness and impact strength or other mechanical strength, forms in film etc from until recently, bythe injection molding method and extrusion molding method etc.

[0003] By way as for this kind of olefin polymer, because generally melt tension (melt tension and MT)is low, it forms in large type container (Such as bottle) with for example blow

に成形すること、真空成形によって家電製品の内張りなどに成形することが困難であった。このように成形上の制約があるため、製造し得る成形体も限定されることになり、種々の優れた特性を有するにもかかわらずその用途が限定されているのが現状である。

【０００４】またインフレーション成形法によってポリプロピレンなどをフィルムに成形する際には、メルトテンションが低いため、ドローダウンが発生したり、成形条件が限定されるなどの問題点があった。このため従来のインフレーション成形においては、ポリプロピレンに高圧法低密度ポリエチレンなどを配合し、メルトテンションを高めることによって、インフレーション成形時のバブルの安定化を図っていた。しかしながらこのような方法では、フィルム強度および透明性の低下を招くことがあった。

【０００５】したがってもし高いメルトテンションを有するポリプロピレン、直鎖状低密度ポリエチレンなどのオレフィン系重合体が出現すれば、このオレフィン系重合体を用いてブロー成形法によって大型容器（ボトル等）を成形することが可能になり、また家電製品、たとえば冷蔵庫の内張りなどを真空成形法によって成形することが可能になるため、オレフィン系重合体の用途は更に拡大されるようになる。また高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体は、これを用いてインフレーション成形法によってフィルムに成形すると、バブルの安定化を図れると共に、成形速度を高めることができる。

【０００６】このため高いメルトテンションを有するポリプロピレン、高密度ポリエチレンあるいは直鎖状低密度ポリエチレンなどのオレフィン系重合体の出現が望まれている。

【０００７】本発明者らは、上記のような要求に応えるべく高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体を得ることを目的として研究を行った。その結果、遷移金属化合物触媒成分および有機金属化合物触媒成分からなるオレフィン重合用触媒に、オレフィンおよびポリエン化合物が、予備重合されてなる予備重合触媒と、有機金属化合物触媒成分との存在下に、エチレンまたは炭素数３～２０のα-オレフィンを必須成分とするオレフィンを重合または共重合させて得られるオレフィン系重合体が、高いメルトテンションを有することを見出した。この知見に基づいてさらに研究を重ねたところ、前記のような予備重合触媒と有機金属化合物触媒成分との存在下にエチレンまたは炭素数３～２０のα-オレフィンを重合または共重合させて得られる重合体に放射線を特定量照射すると、さらに高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体が得られ、このようなオレフィン系重合体は、インフレーション成形時の成形性に優れると共に、

molding, it was difficult toform in inner liner etc of household appliance product with vacuum forming. This way because there is restriction in regard to formation, it isdecided that also molded article which it can produce is limited, variouspossesses characteristic which is superior of fact that application islimited in spite is present state.

[0004] In addition with inflation molding method polypropylene etc when forming in film,because melt tension is low, drawdown occurs, there was a or other problem wherethe molding condition is limited. Because of this high pressure low density polyethylene etc was combined to polypropylene regarding theconventional inflation molding, stabilization of bubble at time of inflation molding was assuredby raising melt tension. But with this kind of method, there was a thing which causes thedecrease of film strength and transparency.

[0005] Therefore if polypropylene and linear low density polyethylene or other olefin polymer which possess high melt tensionappear, large type container (Such as bottle) because it becomes possible, to become possible,to form, to form in addition household appliance product and inner liner etc of for example refrigeratorwith vacuum forming method application of olefin polymer furthermore reaches pointwhere it is expanded depending upon blow molding method making use of thisolefin polymer. In addition making use of this when it forms in film with theinflation molding method, as stabilization of bubble can be assured, to raise the molding speed it is possible olefin polymer which possesses high melt tension.

[0006] Because of this polypropylene, high density polyethylene or linear low density polyethylene or other olefin polymer which possess thehigh melt tension appearance is desired.

[0007] These inventors, in order that as description above you answer to request,researched with fact that olefin polymer which possesses high melt tensionis obtained as object. As a result, in catalyst for olefin polymerization which consists of transition metal compound catalyst componentand organometallic compound catalyst component, olefin and polyene compound being done, prepolymerization underexisting of prepolymerization catalyst and organometallic compound catalyst component which become, polymerization or copolymerization doing theolefin which designates ethylene or carbon number 3 to 20 α-olefin as essential ingredient, olefin polymerwhich is acquired, discovered fact that it possesses highmelt tension. Furthermore research was repeated on basis of this knowledge theplace, Aforementioned way under of prepolymerization catalyst and organometallic compound catalyst component existing of theethylene or polymerization or copolymerization doing carbon number 3 to 20 α-olefin

ブロー成形法、真空成形法などによっても大型容器などを成形し得ることなどを見出して、本発明を完成するに至った。

【０００８】なおオレフィンとポリエン化合物とが遷移金属化合物触媒成分および有機金属化合物触媒成分からなるオレフィン重合用触媒に予備重合されていない予備重合触媒と、有機金属化合物触媒成分との存在下に、エチレンまたは炭素数３～２０のα-オレフィンを重合または共重合させて得られる重合体に放射線を照射しても、メルトテンション増加の効果は小さい。

【０００９】

【発明の目的】本発明は、上記のような状況に鑑みてなされたものであって、高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体およびその製造方法を提供することを目的としている。

【００１０】

【発明の概要】本発明に係るオレフィン系重合体は、

［Ｉ］［Ａ］遷移金属化合物触媒成分、および［Ｂ］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分に、オレフィンとポリエン化合物とが、前記［Ａ］遷移金属化合物触媒成分１ｇ当り０．０１～２０００ｇの量で、予備重合されてなる予備重合触媒と、

［II］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分との存在下に、エチレンまたは炭素数３以上のα-オレフィンを必須成分とするオレフィンを重合または共重合させて得られる重合体に放射線が照射されてなることを特徴としている。

【００１１】本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法は、

［Ｉ］［Ａ］遷移金属化合物触媒成分、および［Ｂ］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分に、オレフィンとポリエン化合物とが、前記［Ａ］遷移金属化合物触媒成分１ｇ当り０．０１～２０００ｇの量で、予備重合されてなる予備重合触媒と、

certain amount it irradiates radiationto polymer which is acquired when, Furthermore olefin polymer which possesses high melt tension was acquired,this kind of olefin polymer, as it is superior in moldability at time of the inflation molding, large type container etc discovering fact that etc it can form withthe blow molding method and vacuum forming method etc, this invention reached to completion.

[0008]

[0009]

[Objective of invention] As for this invention, as description above considering to status, beingsomething which you can do, it designates that it offers olefin polymer andits manufacturing method which possess high melt tension as objective.

[0010]

[Summary of invention] As for olefin polymer which relates to this invention,

[I] [A] In organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosen from transition metal compound catalyst component ,and [B] Periodic Table Group I to Group III, at quantity of aforementioned [A] transition metal compound catalyst component per gram 0.01 to 2000g, the prepolymerization being done olefin and polyene compound, prepolymerization catalyst which becomes and,

[II] Under existing of organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosenfrom Periodic Table Group I to Group III, polymerization or copolymerization doing olefin which designates α-olefinof ethylene or carbon number 3 or greater as essential ingredient, radiation being irradiated bythe polymer which is acquired, it designates that it becomes as feature.

[0011] As for manufacturing method of olefin polymer which relates to this invention,

[I] [A] In organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosen from transition metal compound catalyst component ,and [B] Periodic Table Group I to Group III, at quantity of aforementioned [A] transition metal compound catalyst component per gram 0.01 to 2000g, the prepolymerization being done olefin and polyene compound, prepolymerization catalyst which becomes and,

［II］周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分との存在下に、エチレンまたは炭素数３以上のα-オレフィンを必須成分とするオレフィンを重合または共重合させ、次いで得られた重合体に放射線を照射することを特徴としている。

【００１２】本発明では、放射線量が前記重合体の吸収線量として０．１～１００Mrad の範囲の量であることが好ましい。このような本発明のオレフィン系重合体は、高いメルトテンションを有している。また本発明のオレフィン系重合体の製造方法によると高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体を製造することができる。

【００１３】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るオレフィン系共重合体およびその製造方法について具体的に説明する。

【００１４】なお本発明において「重合」という語は、単独重合だけでなく共重合をも包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は、単独重合体だけでなく共重合体をも含有した意味で用いられることがある。

【００１５】まず本発明で用いられる予備重合触媒［Ｉ］を形成する際に使用される［Ａ］遷移金属化合物触媒成分について説明する。本発明で用いられる［Ａ］遷移金属化合物触媒成分としては、周期律表第III～VIII族から選ばれる遷移金属を含む化合物を挙げることができ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｔａ、ＣｒおよびＶから選ばれる少なくとも１種の遷移金属を含む化合物が好ましい。

【００１６】このような［Ａ］遷移金属化合物触媒成分として具体的には、たとえばチタンおよびハロゲンを含む固体状チタン触媒成分が挙げられる。さらに具体的には、このような固体状チタン触媒成分の一例として、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび必要に応じて後述するような電子供与体（ａ）を含有する固体状チタン触媒成分［A-1］が挙げられる。

【００１７】この固体状チタン触媒成分［A-1］は、たとえばチタン化合物、マグネシウム化合物および必要に応じて電子供与体（ａ）を用い、これら化合物を接触させることにより調製される。

[II] Under existing of organometallic compound catalyst component which includes metal which is chosenfrom Periodic Table Group I to Group III, polymerization or copolymerization doing olefin which designates α-olefinof ethylene or carbon number 3 or greater as essential ingredient, it designates that itirradiates radiation to polymer which it acquires next as feature.

[0012] With this invention, radiation dose, it is desirable to be a quantity of rangeof 0.1 to 100 Mrad as amount of absorbed radiation of aforementioned polymer. olefin polymer of this kind of this invention has had high melt tension. In addition according to manufacturing method of olefin polymer of this invention olefin polymerwhich possesses high melt tension can be produced.

[0013]

[Concrete description of invention] You explain concretely below, concerning olefin copolymer and its manufacturing method whichrelate to this invention.

[0014] Furthermore regarding to this invention, " polymerization" with as for language whichis said, there are times when it is used in sense that alsocopolymerization is included not only a homopolymerization in addition " polymer " with asfor language which is said, there are times when it is used in thesense that also copolymer is contained not only a homopolymer .

[0015] First when forming prepolymerization catalyst [I] which is used with this invention, you explainconcerning [A] transition metal compound catalyst component which is used. It can list compound which includes transition metal which is chosen fromthe Periodic Table Group III to Group VIII as [A] transition metal compound catalyst component being used with this invention, compound whichincludes transition metal of at least 1 kind which is chosen from Ti, theZr, Hf, Nb, Ta, Cr and V isdesirable.

[0016] As this kind of [A] transition metal compound catalyst component concretely, you can list solid state titanium catalyst component whichincludes for example titanium and halogen. Furthermore concrete, as one example of this kind of solid state titanium catalyst component, titanium ,the magnesium , halogen and according to need, you can list solid state titanium catalyst component [A-1] whichcontains kind of electron donor (a) which it mentions later.

[0017] Is manufactured these compound by contacting this solid state titanium catalyst component [A-1] making use of the for example titanium compound , magnesium compound and according to need electron donor (a).

【0018】固体状チタン触媒成分［A-1］の調製に用いられるチタン化合物としては、たとえば４価のチタン化合物あるいは３価のチタン化合物が挙げられる。４価のチタン化合物としては、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

【0019】$Ti(OR)_gX_{4-g}$
式中、Rは炭化水素基であり、Xはハロゲン原子であり、$0 \leqq g \leqq 4$である。このような４価のチタン化合物として、具体的には、$TiCl_4$、$TiBr_4$、TiI_4などのテトラハロゲン化チタン；$Ti(OCH_3)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Cl_3$、$Ti(On\text{-}C_4H_9)Cl_3$、$Ti(OC_2H_5)Br_3$、$Ti(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)Br_3$などのトリハロゲン化アルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$、$Ti(On\text{-}C_4H_9)_2Cl_2$、$Ti(OC_2H_5)_2Br_2$などのジハロゲン化ジアルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_3Cl$、$Ti(OC_2H_5)_3Cl$、$Ti(On\text{-}C_4H_9)_3Cl$、$Ti(OC_2H_5)_3Br$などのモノハロゲン化トリアルコキシチタン；$Ti(OCH_3)_4$、$Ti(OC_2H_5)_4$、$Ti(On\text{-}C_4H_9)_4$、$Ti(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)_4$、Ti(O-2-エチルヘキシル)$_4$などのテトラアルコキシチタンなどを例示するとができる。

【0020】これらの中で好ましいものは、テトラハロゲン化チタンであり、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせて用いてもよい。あるいは炭化水素、ハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。

【0021】３価のチタン化合物としては三塩化チタンが用いられる。このような三塩化チタンとしては、たとえば四塩化チタンを、水素や金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属チタンなどの金属あるいは有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物などの有機金属化合物と接触させて還元して得られる三塩化チタンが好ましく用いられる。

【0022】固体状チタン触媒成分［A-1］の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物が挙げられる。

【0023】還元能を有するマグネシウム化合物としては、たとえば下記一般式で表わされる有機マグネシウム化合物が挙げられる。

X_nMgR_{2-n}
式中、nは$0 \leqq n < 2$であり、Rは水素または炭素数１～２０のアルキル基、アリール基またはシクロアルキル基であり、nが０である場合２個のRは同一でも異なっ

[0018] You can list titanium compound of for example quaternary titanium compound or trivalent as titanium compound which isused for manufacturing solid state titanium catalyst component [A-1]. As quaternary titanium compound, you can list compound which is shown with thebelow-mentioned General Formula.

[0019] $Ti(OR)_gX_{4-g}$
In Formula, R is hydrocarbon group, X is halogen atom, is the0 $\leq g \leq 4$. As this kind of quaternary titanium compound, concretely, when $TiCl_4$, $TiBr_4$ and theTiI_4 or other titanium tetrahalide ; $Ti(OCH_3)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Cl_3$, $Ti(On\text{-}C_4H_9)Cl_3$, $Ti(OC_2H_5)Br_3$ and $Ti(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)Br_3$ or other alkoxy titanium trihalide ; the$Ti(OCH_3)_2Cl_2$, $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$, $Ti(On\text{-}C_4H_9)_2Cl_2$ and $Ti(OC_2H_5)_2Br_2$ or other dialkoxy titanium dihalide ; $Ti(OCH_3)_3Cl$, $Ti(OC_2H_5)_3Cl$, the$Ti(On\text{-}C_4H_9)_3Cl$ and $Ti(OC_2H_5)_3Br$ or other trialkoxy titanium monohalide ; $Ti(OCH_3)_4$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(On\text{-}C_4H_9)_4$, $Ti(O\text{-}iso\text{-}C_4H_9)_4$ andthe Ti(O-2- ethylhexyl)$_4$ or other tetra alkoxy titanium etc are illustrated, it is possible.

[0020] Desirable ones are titanium tetrahalide among these, especially titanium tetrachloride isdesirable. It is possible to use these titanium compound with alone, combining 2 kinds or moreto use it is possible. Or diluting in hydrocarbon , and halogenated hydrocarbon it is possible to use.

[0021] It can use titanium trichloride as titanium compound of trivalent. As this kind of titanium trichloride, for example titanium tetrachloride, contacting with hydrogen and themetal magnesium , metal aluminum , metallic titanium or other metal or organomagnesium compound , organo-aluminum compound and organozinc compound or other organometallic compound, reducing, it can use titanium trichloride which is acquired desirably.

[0022] You can list magnesium compound which does not possess magnesium compound or reduction capabilitywhich possess reduction capability as magnesium compound which is used for manufacturingthe solid state titanium catalyst component [A-1].

[0023] You can list organomagnesium compound which is displayed with for examplebelow-mentioned General Formula as magnesium compound which possesses reduction capability.

X_nMgR_{2-n}
When in Formula, n is $0 \leq n < 2$, R is hydrogen orthe carbon number 1 to 20 alkyl group and aryl group or cyanoalkyl group, n is 0, as for R ofthe 2 as for identical or different and X it is a

ていてもよく、Xはハロゲンである。

【0024】このような還元能を有する有機マグネシウム化合物として具体的には、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジアミルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、オクチルブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウムなどのジアルキルマグネシウム化合物；エチル塩化マグネシウム、プロピル塩化マグネシウム、ブチル塩化マグネシウム、ヘキシル塩化マグネシウム、アミル塩化マグネシウムなどのアルキルマグネシウムハライド；ブチルエトキシマグネシウム、エチルブトキシマグネシウム、オクチルブトキシマグネシウムなどのアルキルマグネシウムアルコキシド、その他ブチルマグネシウムハイドライドなどが挙げられる。

【0025】また還元能を有しないマグネシウム化合物として具体的には、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム、フッ化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウム；メトキシ塩化マグネシウム、エトキシ塩化マグネシウム、イソプロポキシ塩化マグネシウム、ブトキシ塩化マグネシウム、オクトキシ塩化マグネシウムなどのアルコキシマグネシウムハライド；フェノキシ塩化マグネシウム、メチルフェノキシ塩化マグネシウムなどのアリロキシマグネシウムハライド；エトキシマグネシウム、イソプロポキシマグネシウム、ブトキシマグネシウム、n-オクトキシマグネシウム、2-エチルヘキソキシマグネシウムなどのアルコキシマグネシウム；フェノキシマグネシウム、ジメチルフェノキシマグネシウムなどのアリロキシマグネシウム；ラウリン酸マグネシウム、ステアリン酸マグネシウムなどのマグネシウムのカルボン酸塩などが挙げられる。その他マグネシウム金属、水素化マグネシウムを用いることもできる。

【0026】これら還元能を有しないマグネシウム化合物は、上述した還元能を有するマグネシウム化合物から誘導した化合物、あるいは触媒成分の調製時に誘導した化合物であってもよい。還元能を有しないマグネシウム化合物を、還元能を有するマグネシウム化合物から誘導するには、たとえば還元能を有するマグネシウム化合物を、ポリシロキサン化合物、ハロゲン含有シラン化合物、ハロゲン含有アルミニウム化合物、エステル、アルコール、ハロゲン含有化合物、あるいはＯＨ基や活性な炭素一酸素結合を有する化合物と接触させればよい。

【0027】なお上記の還元能を有するマグネシウム化合物および還元能を有しないマグネシウム化合物は、後述する有機金属化合物、たとえばアルミニウム、亜鉛、ホウ素、ベリリウム、ナトリウム、カリウムなどの他の金属との錯化合物、複化合物を形成していてもよく、あ

halogen.

[0024] Concretely, dimethyl magnesium, diethyl magnesium, dipropyl magnesium, dibutyl magnesium, di amyl magnesium, the di hexyl magnesium, di decyl magnesium, octyl butyl magnesium and ethyl butyl magnesium or other dialkyl magnesium compound ; ethyl magnesium chloride, propyl magnesium chloride, the butyl magnesium chloride, hexyl magnesium chloride and amyl magnesium chloride or other alkyl magnesium halide ; you can list butyl ethoxy magnesium, ethyl butoxy magnesium, the octyl butoxy magnesium or other alkyl magnesium alkoxide and in addition butyl magnesium hydride etc as organomagnesium compound which possesses thiskind of reduction capability.

[0025] In addition concretely, magnesium chloride, magnesium bromide, magnesium iodide and magnesium fluoride or other magnesium halide ;the methoxy magnesium chloride, ethoxy magnesium chloride, isopropoxy magnesium chloride, butoxy magnesium chloride and octoxy magnesium chloride or other alkoxy magnesium halide ; phenoxy magnesium chloride and methyl phenoxy magnesium chloride or other allyloxy magnesium halide ; ethoxy magnesium, isopropoxy magnesium, butoxy magnesium, n- octoxy magnesium and the 2- ethyl hexoxy magnesium or other alkoxy magnesium ; phenoxy magnesium and dimethyl phenoxy magnesium or other allyloxy magnesium ; you can list magnesium laurate and carbonate etc of magnesium stearate or other magnesium as magnesium compound which does not possess reduction capability. In addition it is possible also to use magnesium metal and magnesium hydride.

[0026] Magnesium compound which does not possess these reduction capability, may be compound whichwas induced from magnesium compound which possesses reduction capability which thedescription above is done or compound which was induced whenmanufacturing catalyst component. magnesium compound which does not possess reduction capability, is induced from magnesium compoundwhich possesses reduction capability, if magnesium compound which possesses for example reduction capability, itshould have contacted with compound which possesses polysiloxane compound, the halogen-containing silane compound, halogen-containing aluminum compound, ester, alcohol, halogen containing compound or OH group and theactive carbon-oxygen bond.

[0027] Furthermore magnesium compound which does not possess magnesium compound or reduction capabilitywhich possess above-mentioned reduction capability, complex of organometallic compound, the for example aluminum, zinc, boron, beryllium, sodium and potassium or other othermetal

るいは他の金属化合物との混合物であってもよい。さらに、マグネシウム化合物は単独であってもよく、上記の化合物を２種以上組み合わせてもよく、また液状状態で用いても固体状態で用いてもよい。マグネシウム化合物が固体である場合、電子供与体（ａ）として後述するアルコール類、カルボン酸類、アルデヒド類、アミン類、金属酸エステル類などを用いて液体状態にすることができる。

【００２８】固体状チタン触媒成分［A-1］の調製に用いられるマグネシウム化合物としては、上述した以外にも多くのマグネシウム化合物が使用できるが、最終的に得られる固体状チタン触媒成分［A-1］中において、ハロゲン含有マグネシウム化合物の形をとることが好ましく、従ってハロゲンを含まないマグネシウム化合物を用いる場合には、調製の途中でハロゲン含有化合物と接触反応させることが好ましい。

【００２９】これらの中でも、還元能を有しないマグネシウム化合物が好ましく、特にハロゲン含有マグネシウム化合物が好ましく、さらにこれらの中でも塩化マグネシウム、アルコキシ塩化マグネシウム、アリロキシ塩化マグネシウムが好ましい。

【００３０】固体状チタン触媒成分［A-1］の調製においては、好ましくは電子供与体（ａ）が用いられる。このような電子供与体（ａ）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体；アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体が挙げられる。

【００３１】より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数１～１８のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数１～１８のハロゲン含有アルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数６～２０のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数３～１５のケトン類；アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズ

which it mentions later, may form heterocompound, or to be mixtureof other metal compound is possible. Furthermore, it is possible to be a alone, above-mentioned compoundthe 2 kinds or more to combine magnesium compound is possible, in addition even whenusing with liquid state, with solid state to use it is possible. When magnesium compound is solid, it can make liquid state as electron donor (a) makinguse alcohols , carboxylic acid, of aldehydes , amines and metal acid esters etcwhich it mentions later.

[0028] Description above in addition to doing, you can use many magnesium compoundas magnesium compound which is used for manufacturing solid state titanium catalyst component [A-1],, but it isdesirable to take shape of halogen-containing magnesium compound, finally in in solid state titanium catalyst component [A-1]which is acquired, when magnesium compound which therefore does not include thehalogen is used, in middle of manufacturing halogen containing compound and contact reaction it is desirable to do.

[0029] And magnesium compound which does not possess reduction capability is desirable amongthese, especially halogen-containing magnesium compound is desirable, furthermore magnesium chloride , the alkoxy magnesium chloride and allyloxy magnesium chloride are desirable among these.

[0030] At time of manufacturing solid state titanium catalyst component [A-1], it can use preferably electron donor (a). As this kind of electron donor (a), esters of alcohols , phenols , ketones ,the aldehydes , carboxylic acid, organic acid halide and organic acid or inorganic acid, ethers , diether,the acyl amides , acid anhydride and alkoxysilane or other oxygen containing electron donor ; you can list ammonia types , amines ,the nitriles , pyridine and isocyanates or other nitrogen-containing electron donor.

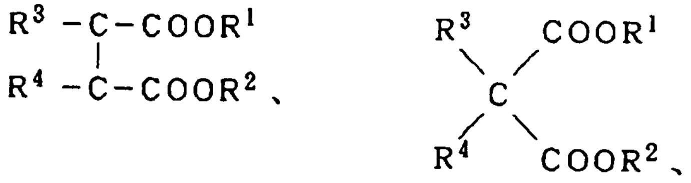
[0031] More concrete, methanol , ethanol , propanol , butanol , pentanol ,the hexanol , 2- ethylhexanol , octanol , dodecanol , octadecyl alcohol , oleyl alcohol , the benzyl alcohol , phenylethyl alcohol , cumyl alcohol , isopropyl alcohol , isopropyl benzyl alcohol or other carbon number 1 to 18 alcohols and trichloro methanol andthe trichloroethanol and trichloro hexanol or other carbon number 1 to 18 halogen-containing alcohols ; It is possible to possess phenol , cresol , xylenol , ethyl phenol ,the propyl phenol , nonyl phenol , cumyl phenol and naphthol or other lower alkyl group carbon number 6 to 20 phenols ; acetone , methylethyl ketone , methyl isobutyl ketone , acetophenone , benzophenone and benzoquinone or other carbon number 3 to 15 ketones ; acetaldehyde , propionaldehyde , octyl aldehyde , benzaldehyde , tolualdehyde and naphthaldehyde or other carbon number 2 to 15 aldehydes ; methyl formate , methyl acetate , ethyl acetate , vinyl acetate , propyl acetate , octyl

アルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数２～１５のアルデヒド類；ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、クマリンフタリド、炭酸エチルなどの炭素数２～１８の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数２～１５の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数２～２０のエーテル類；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物などを例示することができる。

【００３２】また有機酸エステルとしては、下記一般式で表される骨格を有する多価カルボン酸エステルを好ましい例として挙げることができる。

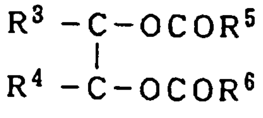
【００３３】

【化１】



$$\begin{array}{l} R^3-\mathrm{C}-\mathrm{COOR}^1 \\ \qquad | \\ R^4-\mathrm{C}-\mathrm{COOR}^2 \end{array}$$

または



$$\begin{array}{l} R^3-\mathrm{C}-\mathrm{OCOR}^5 \\ \qquad | \\ R^4-\mathrm{C}-\mathrm{OCOR}^6 \end{array}$$

【００３４】（式中、R^1は置換または非置換の炭化水素基、R^2、R^5、R^6は水素あるいは置換または非置換の炭化水素基、R^3、R^4は、水素あるいは置換または非置換

acetate, cyclohexyl acetate, ethyl propionate, methyl butyrate, ethyl valerate, methyl chloroacetate, ethyl dichloroacetate, methyl methacrylate, ethyl crotonate, ethyl cyclohexane carboxylate, methyl benzoate, ethyl benzoate, propyl benzoate, benzyl benzoate, octyl benzoate, cyclohexyl benzoate, phenyl benzoate, benzyl benzoate, methyl toluate, ethyl toluate, amyl toluate, ethyl ethylbenzoate, methyl anisate, ethyl anisate, ethyl ethoxybenzoate ,γ- butyrolactone , δ- valerolactone, coumarin phthalide and ethyl carbonate or other carbon number 2 to 18 organic acid esters; acetyl chloride, benzoyl chloride, toluoyl chloride and anisoyl chloride or other carbon number 2 to 15 acid halide; methyl ether, ethyl ether, the isopropyl ether, butyl ether, amyl ether, tetrahydrofuran, anisol and diphenylether or other carbon number 2 to 20 ethers ;the acetic acid N, N- dimethylamido, benzoic acid N, N- diethyl amide and toluic acid N, N-dimethylamido or other acyl amides; trimethyl amine, triethylamine, tributyl amine ,the tri benzylamine and tetramethyl ethylenediamine or other amines; acetonitrile, benzonitrile and tri nitrile or other nitriles ; the pyridine, methylpyridine, ethylpyridine and dimethyl pyridine or other pyridine ; it is possible toillustrate acetic anhydride, phthalic anhydride and benzoic anhydride or other acid anhydride etc.

[0032] In addition you can list polybasic carboxylic acid ester which possesses skeleton which isdisplayed with below-mentioned General Formula as organic acid ester, as desirableexample.

[0033]

[Chemical Formula 1]

[0034] (In Formula, as for R_1 hydrocarbon group of substituted or unsubstituted, as for the R_2, R_5 and R_6 hydrocarbon group of hydrogen or substituted or unsubstituted, asfor R_3 and

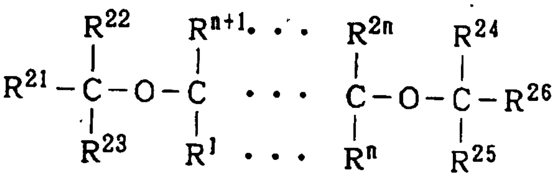
の炭水素基であり、好ましくはその少なくとも一方は置換または非置換の炭化水素基である。またR^3とR^4とは互いに連結されて環状構造を形成していてもよい。炭化水素基R^1～R^6が置換されている場合の置換基は、N、O、Sなどの異原子を含み、たとえばC－O－C、COOR、COOH、OH、SO_3H、－C－N－C－、NH_2などの基を有する。）このような、多価カルボン酸エステルとしては、具体的には、脂肪族ポリカルボン酸エステル、脂環族ポリカルボン酸エステル、芳香族ポリカルボン酸エステル、異節環ポリカルボン酸エステルなどが挙げられる。

【００３５】好ましい具体例としては、マレイン酸n-ブチル、メチルマロン酸ジイソブチル、シクロヘキセンカルボン酸ジn-ヘキシル、ナジック酸ジエチル、テトラヒドロフタル酸ジイソプロピル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジn-ブチル、フタル酸ジ2-エチルヘキシル、3,4-フランジカルボン酸ジブチルなどが挙げられる。

【００３６】特に好ましい多価カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル類を例示することができる。さらにポリエーテル化合物として下記一般式で表される化合物が挙げられる。

【００３７】

【化２】



$$R^{21}-\underset{R^{23}}{\overset{R^{22}}{C}}-O-\underset{R^{1}}{\overset{R^{n+1}}{C}}\cdots\underset{R^{n}}{\overset{R^{2n}}{C}}-O-\underset{R^{25}}{\overset{R^{24}}{C}}-R^{26}$$

【００３８】（式中、ｎは２≦ｎ≦１０の整数であり、R^1～R^{26}は炭素、水素、酸素、ハロゲン、窒素、硫黄、リン、ホウ素およびケイ素から選ばれる少なくとも１種の元素を有する置換基であり、任意のR^1～R^{26}、好ましくはR^1～R^{2n}は共同してベンゼン環以外の環を形成していてもよく、主鎖中に炭素以外の原子が含まれていてもよい。）好ましい具体例としては、2,2-ジイソブチル-1,3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソペンチル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ジシクロヘキシル-1,3-ジメトキシプロパン、2,2-ビス（シクロヘキシルメチル）-1,3-ジメトキシプロパンなどを例示することができる。

【００３９】上記のような電子供与体（ａ）は２種以上併用することができる。なお本発明で用いられる固体状チタン触媒成分［A-1］は、調製時に、上記のような化合

R_4, it is a charcoal hydrogen group of hydrogen or substituted or unsubstituted, theat least one of preferably is hydrocarbon group of substituted or unsubstituted. In addition R_3 and R_4 being connected mutually, it is possible to formthe ring structure. substituent when hydrocarbon group R_1 to R_6 is substituted, including N, theO and S or other heteroatom, has for example C - O - C, COOR, COOH, OH,the SO_3 H, - C - N - C - and NH_2 or other basis.) This kind of, as polybasic carboxylic acid ester, concretely, you can list aliphatic polycarboxylic acid ester , the cycloaliphatic polycarboxylic acid ester , aromatic polycarboxylic acid ester and heterocyclic ring polycarboxylic acid ester etc.

[0035] As desirable embodiment, you can list n-butyl maleate , methylmalonic acid diisobutyl , cyclohexene carboxylic acid di n- hexyl ,the diethyl Nadate , diisopropyl tetrahydrophthalate , diethyl phthalate , diisobutyl phthalate , di-n-butyl phthalate , di-2-ethylhexyl phthalate andthe 3,4-furan dicarboxylic acid dibutyl etc.

[0036] Especially, it is possible to illustrate phthalic acid esters as desirablepolybasic carboxylic acid ester. Furthermore you can list compound which is displayed with thebelow-mentioned General Formula as polyether compound.

[0037]

[Chemical Formula 2]

[0038] (In Formula, n is integer of 2≤n≤10, R_1 to R_{26} is thesubstituent which possesses element of at least 1 kind which is chosen from thecarbon , hydrogen , oxygen , halogen , nitrogen , sulfur , the phosphorus and boron and silicon, optional R_1 to R_{26}, preferably R_1 to R_{2n} cooperating, mayform ring other than benzene ring, atom other than carbon maybe included in main chain.) As desirable embodiment, it is possible to illustrate 2, 2- diisobutyl-1, 3- dimethoxy propane , the 2- isopropyl-2- isopentyl-1, 3- dimethoxy propane , 2, 2- dicyclohexyl-1, 3- dimethoxy propane and 2, 2- bis (cyclohexyl methyl)-1, 3- dimethoxy propane etc.

[0039] As description above 2 kinds or more it can jointly use e lectron donor (a). Furthermore as for solid state titanium catalyst component [A-1] which is used with this invention,

物に加えて、担体化合物および反応助剤などとして用いられる珪素、リン、アルミニウムなどを含む有機および無機化合物などを接触させて調製してもよい。

【0040】このような担体化合物としては、Al_2O_3、SiO_2、B_2O_3、MgO、CaO、TiO_2、ZnO、SnO_2、BaO、ThO、スチレンージビニルベンゼン重合体などの樹脂などが用いられる。この中でAl_2O_3、SiO_2、スチレンージビニルベンゼン共重合体が好ましい。

【0041】本発明で用いられる固体状チタン触媒成分[A-1]は、上記したようなチタン化合物、マグネシウム化合物および好ましくは電子供与体（a）を接触させて調製される。

【0042】これら化合物を用いた固体状チタン触媒成分[A-1]の調製方法は、特に限定されるものではないが、4価のチタン化合物を用いる場合について数例挙げて以下に簡単に述べる。

【0043】(1) マグネシウム化合物、電子供与体（a）および炭化水素溶媒から成る溶液を、有機金属化合物と接触反応させて固体を析出させた後、または析出させながらチタン化合物と接触反応させる方法。

【0044】(2) マグネシウム化合物と電子供与体（a）から成る錯体を有機金属化合物と接触反応させた後チタン化合物を接触反応させる方法。

(3) 無機担体と有機マグネシウム化合物の接触物に、チタン化合物を接触反応させる方法。この際、予め上記接触物をハロゲン含有化合物、電子供与体（a）および／または有機金属化合物と接触反応させてもよい。

【0045】(4) マグネシウム化合物、電子供与体（a）、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との混合物から、マグネシウム化合物の担持された無機または有機担体を得、次いでチタン化合物を接触させる方法。

【0046】(5) マグネシウム化合物、チタン化合物、電子供与体（a）、場合によっては更に炭化水素溶媒を含む溶液と無機または有機担体との接触により、マグネシウム、チタンの担持された[A-1]固体状チタン触媒成分を得る方法。

when manufacturing, contacting, it is possible to manufacture theorganic and inorganic compound etc which includes silicon , phosphorus and aluminum etc whichare used as description above in addition to compound, as support compoundand reaction auxiliary agent etc.

[0040] As this kind of support compound, it can use Al2O3 , SiO2 , B2O3 , the MgO , CaO , TiO2 , ZnO , SnO2 , BaO, theThO and styrene-di vinyl benzene polymer or other resin etc. Among these Al2O3 , SiO2 and styrene-di vinyl benzene copolymer are desirable.

[0041] Solid state titanium catalyst component [A-1] which is used with this invention, , contacting, ismanufactured titanium compound , magnesium compound and kind of preferably electron donor (a) which wereinscribed.

[0042] Preparation method of solid state titanium catalyst component [A-1] which uses these compound is not something whichespecially is limited. several examples listing concerning when quaternary titanium compound is used, you expresssimply below.

[0043] (1) organometallic compound and contact reaction doing solution which consists of magnesium compound ,the electron donor (a) and hydrocarbon solvent, while after precipitating, or precipitatingthe solid, titanium compound and contact reaction method which is done.

[0044] (2) Complex which consists of magnesium compound and electron donor (a) method whichthe titanium compound after organometallic compound and contact reaction contact reaction is done.

(3) In contacted matter of inorganic support and organomagnesium compound, method which titanium compound thecontact reaction is done. In this case, beforehand halogen containing compound , electron donor (a) and/or organometallic compound and contact reaction it ispossible to do above-mentioned contacted matter.

[0045] (4) Magnesium compound and electron donor (a), depending upon in case method whichfurthermore from blend of solution and inorganic or organic support which includethe hydrocarbon solvent, obtains inorganic or organic support where magnesium compound is borne, titanium compoundcontacts next.

[0046] (5) Magnesium compound , titanium compound and electron donor (a), depending upon in case themethod which obtains [A-1] solid state titanium catalyst component where magnesium and titanium areborne furthermore by contact with solution and inorganic or organic support whichinclude

【００４７】(6) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応させる方法。

(7) 液状状態の有機マグネシウム化合物をハロゲン含有化合物と接触反応後、チタン化合物を接触させる方法。

【００４８】(8) アルコキシ基含有マグネシウム化合物をハロゲン含有チタン化合物と接触反応する方法。

(9) アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体（ａ）から成る錯体をチタン化合物と接触反応する方法。

【００４９】(10)アルコキシ基含有マグネシウム化合物および電子供与体（ａ）から成る錯体を有機金属化合物と接触後チタン化合物と接触反応させる方法。

(11)マグネシウム化合物と、電子供与体（ａ）と、チタン化合物とを任意の順序で接触、反応させる方法。この反応は、各成分を電子供与体（ａ）および／または有機金属化合物やハロゲン含有ケイ素化合物などの反応助剤で予備処理してもよい。

【００５０】(12)還元能を有しない液状のマグネシウム化合物と、液状チタン化合物とを、必要に応じて電子供与体（ａ）の存在下で反応させて固体状のマグネシウム・チタン複合体を析出させる方法。

【００５１】(13) (12)で得られた反応生成物に、チタン化合物をさらに反応させる方法。

(14) (11)あるいは(12)で得られる反応生成物に、電子供与体（ａ）およびチタン化合物をさらに反応させる方法。

【００５２】(15)マグネシウム化合物とチタン化合物と必要に応じて電子供与体（ａ）とを、粉砕して得られた固体状物を、ハロゲン、ハロゲン化合物および芳香族炭化水素のいずれかで処理する方法。なおこの方法においては、マグネシウム化合物のみを、あるいはマグネシウム化合物と電子供与体（ａ）とからなる錯化合物を、あるいはマグネシウム化合物とチタン化合物を粉砕する工程を含んでもよい。また粉砕後に反応助剤で予備処理し、次いでハロゲンなどで処理してもよい。反応助剤としては、有機金属化合物あるいはハロゲン含有ケイ素化合

hydrocarbon solvent.

[0047] (6) Organomagnesium compound of liquid state halogen-containing titanium compound and contact reaction method which isdone.

(7) Organomagnesium compound of liquid state after halogen containing compound and contact reaction, titanium compound themethod which contacts.

[0048] (8) Alkoxy group-containing magnesium compound halogen-containing titanium compound and contact reaction method which is done.

(9) Complex which consists of alkoxy group-containing magnesium compound and electron donor (a) titanium compound and thecontact reaction method which is done.

[0049] (10) Complex which consists of alkoxy group-containing magnesium compound and electron donor (a) after organometallic compoundand contact titanium compound and contact reaction method which is done.

(11) With optional order it contacts with magnesium compound and electron donor (a) andthe titanium compound and method which reacts. This reaction pretreatment may do each component with electron donor (a) and/or organometallic compound and thehalogen-containing silicon compound or other reaction auxiliary agent.

[0050] (12) Reacting with magnesium compound and liquid state titanium compound of liquid state which does notpossess reduction capability, under existing of according to need electron donor (a), method whichprecipitates magnesium * titanium composite of solid state.

[0051] (13) In reaction product which is acquired with (12), titanium compound furthermore themethod which reacts.

(14) (11) Or in reaction product which is acquired with (12), electron donor (a) and titanium compoundfurthermore method which reacts.

[0052] (15) Magnesium compound and titanium compound and according to need electron donor (a), powder fragment doing, solid state substancewhich it acquires, method which is treated with any of the halogen , halogen compound and aromatic hydrocarbon. Furthermore regarding to this method, only magnesium compound, or thecomplex which consists of magnesium compound and electron donor (a) , or may include thestep which magnesium compound and titanium compound powder fragment is done. In addition after powder fragment pretreatment it does with reaction auxiliary agent, ispossible to

物などが挙げられる。

【００５３】(16)マグネシウム化合物を粉砕した後、チタン化合物と接触・反応させる方法。この際、粉砕時および／または接触・反応時に電子供与体（ａ）や、反応助剤を用いてもよい。

【００５４】(17)上記(11)～(16)で得られる化合物をハロゲンまたはハロゲン化合物または芳香族炭化水素で処理する方法。

(18)金属酸化物、有機マグネシウムおよびハロゲン含有化合物との接触反応物を、チタン化合物および必要に応じて電子供与体（ａ）と接触させる方法。|

【００５５】(19)有機酸のマグネシウム塩、アルコキシマグネシウム、アリーロキシマグネシウムなどのマグネシウム化合物を、チタン化合物および／またはハロゲン含有炭化水素および必要に応じて電子供与体（ａ）と反応させる方法。

【００５６】(20)マグネシウム化合物とアルコキシチタンとを少なくとも含む炭化水素溶液とチタン化合物および／または電子供与体（ａ）とを接触させる方法。この際、必要に応じて、ハロゲン含有ケイ素化合物などのハロゲン含有化合物をさらに接触させてもよい。

【００５７】(21)還元能を有しない液状状態のマグネシウム化合物と有機金属化合物とを反応させて固体状のマグネシウム・金属（アルミニウム）複合体を析出させ、次いでチタン化合物および必要に応じて電子供与体（ａ）を反応させる方法。

【００５８】このような固体状チタン触媒成分［A-1］の調製は、通常－７０℃～２００℃、好ましくは－５０℃～１５０℃の温度で行われる。このようにして得られる固体状チタン触媒成分［A-1］は、チタン、マグネシウム、ハロゲンおよび好ましくは電子供与体（ａ）を含有している。

【００５９】この固体状チタン触媒成分［A-1］において、ハロゲン／チタン（原子比）は、２～２００、好ましくは４～９０であり、マグネシウム／チタン（原子比）は、１～１００、好ましくは２～５０であることが望ましい。

【００６０】また好ましくは電子供与体（ａ）は、通常、電子供与体（ａ）／チタン（モル比）が、０．０１～１

treat next with halogen etc. As reaction auxiliary agent, you can list organometallic compound or halogen-containing silicon compound etc.

[0053] (16) Powder fragment after doing magnesium compound, titanium compound and contact * themethod which reacts. In this case, at time of powder fragment at time of and/or contact* reaction making use of electron donor (a) and reaction auxiliary agent it is good.

[0054] (17) Compound which is acquired with above-mentioned (11) to (16) themethod which is treated with halogen or halogenated compound or aromatic hydrocarbon.

(18) Contact reaction product of metal oxide, organic magnesium and halogen containing compound, method whichcontacts with titanium compound and according to need electron donor (a).

[0055] (19) Magnesium salt of organic acid, alkoxy magnesium and aryloxy magnesium or other magnesium compound, method whichreacts with titanium compound and/or halogen-containing hydrocarbon and according to need electron donor (a).

[0056] (20) Method which contacts with magnesium compound and hydrocarbon solution and titanium compound and/or electron donor (a)which alkoxy titanium includes at least. In this case, according to need and halogen-containing silicon compound or other halogen containing compound furthermore it is possible tocontact.

[0057] (21) Reacting with magnesium compound and organometallic compound of liquid state state which does notpossess reduction capability, precipitating magnesium * metal (aluminum) composite of solid state, next thetitanium compound and according to need electron donor (a) method which reacts.

[0058] Manufacturing this kind of solid state titanium catalyst component [A-1], is done usually with thetemperature of - 70 °C to 200 °C and preferably - 50 °C to 150 °C. solid state titanium catalyst component [A-1] which is acquired in this way, contains titanium, the magnesium, halogen and preferably electron donor (a).

[0059] In this solid state titanium catalyst component [A-1], halogen / titanium (atomic ratio), is 2 to 200 and preferably 4 to 90, as for the magnesium / titanium (atomic ratio), it is desirable to be a 1 to 100 and a preferably 2 to 50.

[0060] In addition as for preferably electron donor (a), usually, electron donor (a)/ titanium (mole ratio), iscontained at ratio

００、好ましくは０．０５～５０の割合で含有される。このような固体状チタン触媒成分［A-1］の調製方法については、たとえば以下に例示するような公報にその詳細が記載されている。

【００６１】特公昭46-34092号、特公昭53-46799号、特公昭60-3323号、特公昭63-54289号、特開平1-261404号、特開平1-261407号、特公昭47-41676号、特公昭47-46269号、特公昭48-19794号、特開昭60-262803号、特開昭59-147004号、特開昭59-149911号、特開平1-201308号、特開昭61-151211号、特開昭53-58495号、特開昭53-87990号、特開昭59-206413号、特開昭58-206613号、特開昭58-125706号、特開昭63-68606号、特開昭63-69806号、特開昭60-81210号、特開昭61-40306号、特開昭51-281189号、特開昭50-126590号、特開昭51-92885号、特公昭57-45244号、特公昭57-26613号、特公昭61-5483号、特開昭56-811号、特公昭60-37804号、特公昭59-50246号、特開昭58-83006号、特開昭48-16986号、特開昭49-65999号、特開昭49-86482号、特公昭56-39767号、特公昭56-32322号、特開昭55-29591号、特開昭53-146292号、特開昭57-63310号、特開昭57-63311号、特開昭57-63312号、特開昭62-273206号、特開昭63-69804号、特開昭61-21109号、特開昭63-264607号、特開昭60-23404号、特開昭60-44507号、特開昭60-158204号、特開昭61-55104号、特開昭2-28201号、特開昭58-196210号、特開昭64-54005号、特開昭59-149905号、特開昭61-145206号、特開昭63-302号、特開昭63-225605号、特開昭64-69610号、特開平1-168707号、特開昭62-104810号、特開昭62-104811号、特開昭62-104812号、特開昭62-104813号など。

of 0.01 to 100 and preferably 0.05 to 50. Concerning preparation method of this kind of solid state titanium catalyst component [A-1], details are stated inthe kind of disclosure which is illustrated below for example.

[0061] Japan Examined Patent Publication Sho 46-34092 number, Japan Examined Patent Publication Sho 5 3- 46799 number, Japan Examined Patent Publication Sho 60-3323 number, Japan Examined Patent Publication Sho 6 3- 54289 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 261404 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 261407 number, Japan Examined Patent Publication Sho 47-41676 number, Japan Examined Patent Publication Sho 47-46269 number, Japan Examined Patent Publication Sho 48-19794 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-262803 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-147004 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-149911 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 201308 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 151211 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 58495 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 87990 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-206413 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-206613 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-125706 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 68606 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 69806 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-81210 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 40306 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 1- 281189 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-126590 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 1- 92885 number, Japan Examined Patent Publication Sho 57-45244 number, Japan Examined Patent Publication Sho 57-26613 number, Japan Examined Patent Publication Sho 6 1-5483 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-811 number, Japan Examined Patent Publication Sho 60-37804 number, Japan Examined Patent Publication Sho 59-50246 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-83006 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 48-16986 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 49-65999 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 49-86482 number, Japan Examined Patent Publication Sho 56-39767 number, Japan Examined Patent Publication Sho 56-32322 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-29591 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 5 3- 146292 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-63 31 0 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-63 31 1 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-63 31 2 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 273206 number, Japan Unexamined Patent Publication

【００６２】以上触媒成分［A-1］については、チタン化合物を用いる例について説明したが、本発明では触媒成分［A-1］として上記のチタン化合物において、チタンをジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに代えて例示することもできる。

【００６３】本発明では、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分として挙げられる固体状チタン触媒成分の他の一例として、従来公知の［A-2］三塩化チタン系触媒成分を用いることもできる。

【００６４】［A-2］三塩化チタン系触媒成分としては、前述した三塩化チタンを例示することができる。またこのような三塩化チタンは、前述の電子供与体（ａ）および／または４価のチタン化合物とともに、あるいはこれらと接触させた後に用いることもできる。|

【００６５】このような［A-2］三塩化チタン系触媒成分の調製方法については、たとえば以下に例示するような公報にその詳細が記載されている。特開昭63-17274号、特開昭64-38409号、特開昭56-34711号、特開昭61-287904号、特開昭63-75007号、特開昭63-83106号、特開昭59-13630号、特開昭63-108008号、特開昭63-27508号、特開昭57-70110号、特開昭58-219207号、特開平1-144405号、特開平1-292011号、特開平1-292011号など。

Showa 6 3- 69804 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 2 110 9 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 264607 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-23404 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-44507 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-158204 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1-55104 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 2-28201 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-196210 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 4- 54005 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-149905 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 145206 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 302 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 225605 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 4- 69610 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 168707 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 104810 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2-104811 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 104812 number and Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 104813 number etc.

[0062] You explained concerning or more catalyst component [A-1], concerning examplewhich uses titanium compound, but with this invention replacing titanium to thezirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum or chromium in theabove-mentioned titanium compound as catalyst component [A-1], it is possible also to illustrate.

[0063] With this invention, it is possible also to use [A-2] titanium trichloride-based catalyst component of prior public knowledge,as other one example of solid state titanium catalyst component which is listed as [A] transition metal compound catalyst component.

[0064] [A-2] As titanium trichloride-based catalyst component, it is possible to illustrate titanium trichloride which ismentioned earlier. In addition this kind of titanium trichloride, can with aforementioned electron donor (a) and/or quaternary titanium compound, orthese and also use after contacting.

[0065] Concerning preparation method of this kind of [A-2] titanium trichloride-based catalyst component, details are statedin kind of disclosure which is illustrated below for example. Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 17274 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 4-38409 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-34711 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 287904 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 75007 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 8 31 06 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 59-13630 number, 【００６６】［A-2］三塩化チタン系触媒成分としては、具体的に三塩化チタンが挙げられる。この三塩化チタンとしては、たとえば四塩化チタンを、水素や金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属チタンなどの金属あるいは有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機亜鉛化合物などの有機金属化合物と接触させて還元して得られる三塩化チタンが好ましく用いられる。またこのような三塩化チタンは、前述の電子供与体（ａ）および／または四価のチタン化合物とともに、あるいはこれらと接触させた後に用いることもできる。

【００６７】さらに本発明では、［A］遷移金属化合物触媒成分として、［A-3］メタロセン化合物を用いることもできる。［A-3］メタロセン化合物として具体的には、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

【００６８】ML_x

［式中、MはZr、Ti、Hf、V、Nb、TaおよびCrからなる群から選ばれる遷移金属であり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも１個のLはシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外のLは、炭素数１～１２の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO_3R基（ただしRはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数１～８の炭化水素基）、ハロゲン原子または水素原子であり、ｘは遷移金属の原子価である。］シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 108008 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 27508 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-70 110 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-219207 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 144405 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 292011 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 292011 number etc.

[0066] [A-2] As titanium trichloride-based catalyst component, you can list titanium trichloride concretely. As this titanium trichloride, for example titanium tetrachloride, contacting with hydrogen and metal magnesium , the metal aluminum , metallic titanium or other metal or organomagnesium compound , organo-aluminum compound and organozinc compound or other organometallic compound, reducing, itcan use titanium trichloride which is acquired desirably. In addition this kind of titanium trichloride, with titanium compound of aforementionedcan electron donor (a) and/or tetravalent, or these and also use after contacting.

[0067] Furthermore with this invention, it is possible also to use [A-3] metallocene compound,as [A] transition metal compound catalyst component. As [A-3] metallocene compound concretely, you can list compound which is shown withthe below-mentioned General Formula.

[0068] ML_x

It is possible to illustrate for example cyclopentadienyl group , methyl cyclopentadienyl group , dimethyl cyclopentadienyl group , the trimethyl cyclopentadienyl group , tetramethyl cyclopentadienyl group , pentamethyl cyclopentadienyl group , ethyl cyclopentadienyl group , methylethyl cyclopentadienyl group , propyl cyclopentadienyl group , the methylpropyl cyclopentadienyl group , butyl cyclopentadienyl group , methyl butyl cyclopentadienyl group , hexyl cyclopentadienyl group or other alkyl substituted cyclopentadienyl group or indenyl group , 4,5,6,7- tetrahydroindenyl group and fluorenyl group etc asthe ligand which possesses [Inside of Formula, As for M Zr, Ti, Hf, It is a transition metal which is chosen from group which consists of theV, Nb, Ta and Cr, L is ligandwhich coordination is done in transition metal, L of at least one is theligand which possesses cyclopentadienyl skeleton, L other than ligand whichpossesses cyclopentadienyl skeleton, carbon number 1 to 12 hydrocarbon group , alkoxy group , aryloxy group , trialkyl silyl group andthe SO_3R group (However as for R halogen or other optionally substituted carbon number 1 to 8 hydrocarbon group), is halogen atom or hydrogen atom, x is atomic valency of transition metal.] cyclopentadienyl skeleton. As for these groups, optionally substitutable with such as halogen atom and trialkyl silyl group .

【0069】これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記一般式［I］で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。|

【0070】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子Lとしては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭素数1～12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

【0071】またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

【0072】SO_3Rで表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む［A-3］メタロセン化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記式で示される。|

【0073】$R^2_kR^3_lR^4_mR^5_nM$

（式中、Mは上記遷移金属であり、R^2はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、R^3、R^4およびR^5はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO_3R基、ハロゲン原子または水素原子であり、kは1以上の整数であり、k＋l＋m＋n＝4である。）本発明では上記一般式において、R^2、R^3、R^4およびR^5のうち少なくとも2個すなわちR^2およびR^3がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であるメタロセン化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンな

[0069] In ligand which coordination is done, alkyl substituted cyclopentadienyl group especially isdesirable in these transition metal. When 2 or more it includes group where compound which isdisplayed with above-mentioned General Formula [I] has cyclopentadienyl skeleton, groupwhich possesses cyclopentadienyl skeleton of 2 among those may be connected, through ethylene , propylene or other alkylene group , isopropylidene , biphenyl methylene or other substituted alkylene group , silylene group or dimethyl silylene group , the biphenyl silylene group and methylphenyl silylene group or other substituted silylene group etc.

[0070] As description below you can list thing concretely as ligand Lother than ligand which possesses cyclopentadienyl skeleton. As carbon number 1 to 12 hydrocarbon group, You can list alkyl group , cycloalkyl group , aryl group and aralkyl group etc, the more concretely, methyl group , ethyl group , propyl group , isopropyl group andthe butyl group etc are illustrated as alkyl group, cyclopentyl group and cyclohexyl group etc are illustrated as cycloalkyl group, phenyl group and tolyl group etc areillustrated as aryl group, benzyl group and neophyl group etc are illustratedas aralkyl group.

[0071] In addition methoxy group , ethoxy group and butoxy group etc are illustrated asthe alkoxy group, phenoxy group etc is illustrated as aryloxy group, fluorine , the chlorine , bromine and iodine etc are illustrated as halogen.

[0072] p- toluene sulfonate group , methane sulfonate group and trifluoromethane sulfonate group etc are illustrated as ligandwhich is displayed with SO_3 R. [A-3] metallocene compound which includes ligand which possesses this kind ofcyclopentadienyl skeleton, when atomic valency of for example transition metal is 4, is shownmore concretely with below-mentioned formula.

[0073] $R_2\,k\,R_3\,l\,R_4\,m\,R_5\,nM$

With (In Formula, M is above-mentioned transition metal, R_2 is thegroup (ligand) which possesses cyclopentadienyl skeleton, R_3 and R_4 and R_5 are thegroup , alkyl group , cycloalkyl group , aryl group , aralkyl group , alkoxy group , the aryloxy group , trialkyl silyl group , SO_3 R group and halogen atom or hydrogen atom which possess cyclopentadienyl skeleton, thek is integer of 1 or more, is k + l + m + n=4.) this invention it can use metallocene compound which is a group (ligand) where theinside at least two namely R_2 and R_3 of R_2 , R_3 and R_4 and R_5has cyclopentadienyl skeleton in above-mentioned General Formula, desirably. group which possesses these cyclopentadienyl skeleton may be connected through theethylene , propylene or other alkylene group ,

どの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。またR^{4}およびR^{5}はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、SO_3R、ハロゲン原子または水素原子である。

【００７４】以下に、Ｍがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジブロミド、エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン（シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ジメチルシリレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン（シクロペンタジエニル-フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジブロミド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）エチルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ベンジルジル

isopropylidene, biphenyl methylene or other substituted alkylene group, silylene group or dimethyl silylene, the biphenyl silylene and methylphenyl silylene group or other substituted silylene group etc. In addition R4 and R5 is group, alkyl group, cycloalkyl group, aryl group, the aralkyl group, alkoxy group, aryloxy group, trialkyl silyl group, SO3 R and halogen atom or hydrogen atomwhich possess cyclopentadienyl skeleton.

[0074] Below, concrete compound is illustrated concerning tran sition metal compound where Mis zirconium. bis (indenyl) zirconium dichloride, bis (indenyl) zirconium dibromide, bis (indenyl) zirconium bis (p- toluene sulfonate), bis (4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirconium dichloride, bis (fluorenyl) zirconium dichloride, ethylene bis (indenyl) zirconium dichloride, ethylene bis (indenyl) zirconium dibromide, ethylene bis (indenyl) dimethyl zirconium, ethylene bis (indenyl) diphenyl zirconium, ethylene bis (indenyl) methyl zirconium monochloride, ethylene bis (indenyl) zirconium bis (methane sulfonate), ethylene bis (indenyl) zirconium bis (p-toluene sulfonate), ethylene bis (indenyl) zirconium bis (trifluoromethane sulfonate), ethylene bis (4,5,6,7-tetrahydroindenyl) zirconium dichloride, isopropylidene (cyclopentadienyl- fluorenyl) zirconium dichloride, isopropylidene (cyclopentadienyl- methyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (cyclopentadienyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (methyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (dimethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (trimethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (indenyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene bis (indenyl) zirconium bis (trifluoromethane sulfonate), dimethyl silylene bis (4,5,6,7- tetrahydroindenyl) zirconium dichloride, dimethyl silylene (cyclopentadienyl- fluorenyl) zirconium dichloride, biphenyl silylene bis (indenyl) zirconium dichloride, methylphenyl silylene bis (indenyl) zirconium dichloride, bis (cyclopentadienyl) zirconium dichloride, bis (cyclopentadienyl) zirconium dibromide, bis (cyclopentadienyl) methyl zirconium monochloride, bis (cyclopentadienyl) ethyl zirconium monochloride, bis (cyclopentadienyl) cyclohexyl zirconium monochloride, bis (cyclopentadienyl) phenyl zirconium monochloride, bis (cyclopentadienyl) benzyl zirconium monochloride, bis (cyclopentadienyl) zirconium monochloride mono hydride, bis (cyclopentadienyl) methyl zirconium mono hydride, bis (cyclopentadienyl) dimethyl zirconium, bis (cyclopentadienyl) diphenyl zirconium, bis (cyclopentadienyl) dibenzyl zirconium, bis (cyclopentadienyl) zirconium methoxy chloride, bis (cyclopentadienyl) zirconium ethoxy chloride, bis (cyclopentadienyl) zirconium bis (methane sulfonate), bis (cyclopentadienyl) zirconium bis (p- toluene sulfonate), bis (cyclopentadienyl) zirconium bis (trifluoromethane sulfonate),

コニウムモノクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジメチルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジフェニルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジベンジルジルコニウム、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（p-トルエンスルホナト）、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、ビス（ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（エチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルエチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（プロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルプロピルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（メチルブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（メタンスルホナト）、ビス（トリメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（テトラメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ペンタメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（ヘキシルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド。

【００７５】なお上記例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。またプロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-、i-、sec-、tert-などの異性体を含む。

【００７６】また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウムを、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルまたはクロムに置換えた化合物を用いることもできる。

【００７７】これらの化合物は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。また炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素に希釈して用いてもよい。本発明では、メタロセン化合物［A-3］として、中心の金属原子がジルコニウムであり、少なくとも２個のシクロペンタジエニル骨格を含む配位子を有するジルコノセン化合物が好ましく用いられる。

bis (methyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (dimethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (dimethyl cyclopentadienyl) zirconium ethoxy chloride , bis (dimethyl cyclopentadienyl) zirconium bis (trifluoromethane sulfonate), bis (ethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (methylethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (propyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (methylpropyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (butyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (methyl butyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (methyl butyl cyclopentadienyl) zirconium bis (methane sulfonate), bis (trimethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (tetramethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (pentamethyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride , bis (hexyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride and bis (trimethylsilyl cyclopentadienyl) zirconium dichloride .

[0075] Furthermore as for disubstituted compound of cyclopentadienyl ring including 1, 2- and the1, 3- substituted compound, as for trisubstituted compound it includes 1,2, 3- and 1,2, 4- substituted compound at thetime of above-mentioned illustrating. In addition propyl and butyl or other alkyl group, include n- , i- , the s- and t- or other isomer.

[0076] In addition substitution also to use compound which is obtained it ispossible zirconium, to titanium , hafnium , vanadium , niobium , the tantalum or chromium as description above in zirconium compound.

[0077] It is possible to use these compound with alone it is possible to useand, combining 2 kinds or more. In addition diluting in hydrocarbon or halogenated hydrocarbon, it is possible to use. With this invention, metal atom of center is zirconium as metallocene compound [A-3], itcan use zirconocene compound which possesses ligand which includes cyclopentadienyl skeletonof at least two desirably.

【００７８】このような[A-3]メタロセン化合物の調製方法については、たとえば以下に例示する公報にその詳細が記載されている。特開昭63-61010号、特開昭63-152608号、特開昭63-264606号、特開昭63-280703号、特開昭64-6003号、特開平1-95110号、特開平3-62806号、特開平1-259004号、特開昭64-45406号、特開昭60-106808号、特開昭60-137911号、特開昭58-19309号、特開昭60-35006号、特開昭60-35007号、特開昭61-296008号、特許公表63-501369号、特開昭61-221207号、特開昭62-121707号、特開昭63-66206号、特開平2-22307号、特開平2-173110号、特開平2-302410号、特開平1-129003号、特開平1-210404号、特開平3-66710号、特開昭3-70710号、特開平1-207248号、特開昭63-222177号、特開昭63-222178号、特開昭63-222179号、特開平1-12407号、特開平1-301704号、特開平1-319489号、特開平3-74412号、特開昭61-264010号、特開平1-275609号、特開昭63-251405号、特開昭64-74202号、特開平2-41303号、特開平2-131488号、特開平3-56508号、特開平3-70708号、特開平3-70709号など。

[0078] Concerning preparation method of this kind of [A-3] metallocene compound, details are statedin disclosure which is illustrated below for example . Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 61010 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 152608 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 264606 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 280703 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 4- 6003 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 95 110 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 62806 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 259004 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 4- 45406 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-106808 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-137911 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-19309 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-35006 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 60-35007 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 296008 number, Patent public Table 6 3- 501369 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 221207 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 2- 12 1707 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 66206 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 22307 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 17 31 10 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 302410 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 129003 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 210404 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 66710 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 3- 70710 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 207248 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 222177 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 222178 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 222179 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 12407 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 301704 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 31 9489 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 74412 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 1- 264010 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 1- 275609 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 3- 251405 number, Japan Unexamined Patent Publication Showa 6 4- 74202 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 41303 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 1 31 488 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 56508 number, Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 70708 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 3- 70709 number etc.

【００７９】また上記のような[A-3]メタロセン化合物は、粒子状担体化合物と接触させて、担体に担持させて

[0079] In addition as description above [A-3] metallocene compound can also use, contactingwith particle support compound,

用いることもできる。担体化合物としては、SiO_2、Al_2O_3、B_2O_3、MgO、ZrO_2、CaO、TiO_2、ZnO、SnO_2、BaO、ThOなどの無機担体化合物、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体などの樹脂を用いることができる。|

【0080】これらの担体化合物は、二種以上組み合わせて用いることもできる。これらのうち、SiO_2、Al_2O_3、MgOが好ましく用いられる。次に、本発明で用いられる［B］周期律表第I族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分について説明する。

【0081】このような有機金属化合物触媒成分［B］としては、たとえば［B-1］有機アルミニウム化合物、第I族金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物、第II族金属の有機金属化合物などを用いることができる。

【0082】このような［B-1］有機アルミニウム化合物としては、たとえば下記一般式で示される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

$R^a{}_nAlX_{3-n}$

（式中、R^a は炭素数１～１２の炭化水素基であり、Xはハロゲンまたは水素であり、nは１～３である。）上記一般式において、R^a は炭素数１～１２の炭化水素基、たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物が用いられる。|

【0083】トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム。

【0084】イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド。

【0085】メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド。|

bearing in support. As support compound, SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 , MgO , ZrO_2 ,the CaO , TiO_2 , ZnO , SnO_2 , BaO, ThO or other inorganic support compound , the polyethylene , polypropylene , poly 1- butene , poly 4- methyl-1- pentene and styrene- divinyl benzene copolymer or other resin can be used.

[0080] These support compound can also use, 2 kinds or more combining. Among these, it can use SiO_2 , Al_2O_3 and MgO desirably. Next, you explain concerning organometallic compound catalyst component which includes metal whichis chosen from [B] Periodic Table Group I to Group III which is used with this invention.

[0081] As this kind of organometallic compound catalyst component [B], complexed alkyl compound of for example [B-1] organo-aluminum compound , Group I metal and aluminumand organometallic compound etc of Group II metal can be used.

[0082]

$R_a\,n\,Al\,X_{3-n}$

In (In Formula, R_a is carbon number 1 to 12 hydrocarbon group, X is halogen or hydrogen, then is 1 to 3.) above-mentioned General Formula, R_a is carbon number 1 to 12 hydrocarbon group , for example alkyl group andthe cyanoalkyl group or aryl group, but concretely, it is a methyl group , a ethyl group , a n- propyl group , a isopropyl group , a isobutyl group , a pentyl group , a hexyl group , a octyl group , a cyclopentyl group , a cyclohexyl group , a phenyl group and a tolyl group etc. As this kind of organo-aluminum compound, like below it can use compound concretely.

[0083] Trimethyl aluminum , triethyl aluminum , triisopropyl aluminum , triisobutyl aluminum , trioctyl aluminum and tri 2-ethylhexyl aluminum or other trialkyl aluminum .

[0084] Isoprenyl aluminum or other alkenyl aluminum . dimethyl aluminum chloride , diethyl aluminum chloride , diisopropyl aluminum chloride , diisobutyl aluminum chloride and dimethyl aluminum bromide or other dialkyl aluminum halide .

[0085] Methyl aluminum sesquichloride , ethyl aluminum sesquichloride , isopropyl aluminum sesquichloride , butyl aluminum sesquichloride and ethyl aluminum sesquibromide or other alkyl aluminum sesquihalide .

【0086】メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド。

【0087】ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。また［B-1］有機アルミニウム化合物として、下記一般式で示される化合物を用いることもできる。

【0088】$R^a_nAlY_{3-n}$
上記一般式において、R^a は上記と同様であり、Yは$-OR^b$ 基、$-OSiR^c_3$基、$-OAlR^d_2$基、$-NR^e_2$基、$-SiR^f_3$基または$-N(R^g)AlR^h_2$基であり、nは1～2であり、R^b、R^c、R^d およびR^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、R^e は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、R^f およびR^g はメチル基、エチル基などである。|

【0089】このような［B-1］有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

（i）$R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、|ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、（ii）$R^a_nAl(OSiR^c_3)_{3-n}$ で表される化合物、|例えば、$Et_2Al(OSiMe_3)$、$(iso\text{-}Bu)_2Al(OSiMe_3)$、$(iso\text{-}Bu)_2Al(OSiEt_3)$ など、（iii）$R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、$Et_2AlOAlEt_2$、$(iso\text{-}Bu)_2AlOAl(iso\text{-}Bu)_2$ など、(iv) $R^a_nAl(NR^e_2)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、Me_2AlNEt_2、$Et_2AlNHMe$、$Me_2AlNHEt$、$Et_2AlN(Me_3Si)_2$

$(iso\text{-}Bu)_2AlN(Me_3Si)_2$ など、（v）$R^a_nAl(SiR^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、例えば、$(iso\text{-}Bu)_2AlSiMe_3$ など、(vi) $R^a_nAl[N(R^g)AlR^h_2]_{3-n}$ で表される化合物、例えば、$Et_2AlN(Me)AlEt_2$、$(iso\text{-}Bu)_2AlN(Et)Al(iso\text{-}Bu)_2$ など。

【0090】また上記のような［B-1］有機アルミニウム化合物として、R^a_3Al、$R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$、$R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表わされる有機アルミニウム物を好適な例として挙げることができる。

[0086] Methyl aluminum dichloride , ethyl aluminum dichloride , isopropyl aluminum dichloride and ethyl aluminum dibromide or other alkyl aluminum dihalide .

[0087] Diethyl aluminum hydride and diisobutyl aluminum hydride or other alkyl aluminum hydride . In addition it is possible also to use compound which is shown withthe below-mentioned General Formula as [B-1] organo-aluminum compound.

[0088] R_a n Al Y $_{3-n}$
In above-mentioned General Formula putting, As for R_a being similar to description above, to be, Y is $-OR_b$ group , $-OSiR_{c3}$ group , $-OAlR_{d2}$ group , $-NR_{e2}$ group , $-SiR_{f3}$ group orthe $-N(R_g)AlR_{h2}$ group, n is 1 to 2, R_b , R_c and R_d and $R_h$are methyl group , ethyl group , isopropyl group , isobutyl group , cyclohexyl group and the phenyl group etc, R_e is hydrogen , methyl group , ethyl group , isopropyl group ,the phenyl group and trimethylsilyl group etc, $R_f$and R_g is methyl group and ethyl group etc.

[0089] As this kind of [B-1] organo-aluminum compound, concretely, like below it can usethe compound.

(I) Are displayed with R_a n Al (O R_b) $_{3-n}$,, are displayed with (iv) R_a n Al (N R_e 2) $_{3-n}$ thecompound , for example Me2 AlN E t2 , E t2 AlN HMe , Me2 AlN HEt and E t2 AlN (Me3Si)2 which such ascompound , for example E t2 Al O Al E t2 and (iso-Bu) 2 Al O Al (iso-Bu)2 which are displayed with (iii) R_a n Al (O Al R_{d2}) $_{3-n}$ such as compound , for example E t2 Al (OSiMe3), (iso-Bu) 2 Al (OSiMe3) and (iso-Bu) 2 Al (OSiEt3) which are displayedwith (ii) R_a n Al (OSi R_c 3) $_{3-n}$ such as compound , for example dimethyl aluminum methoxide , diethyl aluminum ethoxide and diisobutyl aluminum methoxide which

Compound , for example E t2 AlN (Me) Al E t2 and (iso-Bu) 2 AlN (Et) Al (iso-Bu)2 which etc such as compound aredisplayed with (vi) R_a n Al (N(R_g) Al R_{h2}) $_{3-n}$ and for example (iso-Bu)2 Al SiMe3 which aredisplayed with (v) R_a n Al (SiR_{f3}) $_{3-n}$ such as (iso-Bu) 2 AlN (Me3Si)2 .

[0090] In addition you can list organoaluminum ones which are displayed with the R_a 3 Al , R_a n Al (O R_b) $_{3-n}$ and R_a n Al (O Al R_{d2}) $_{3-n}$ as description above as [B-1] organo-aluminum compound,as preferred example.

【００９１】第Ｉ族金属とアルミニウムとの錯アルキル化物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。

$M^1AlR^j_4$

（式中、M^1はＬｉ、Ｎａ、Ｋであり、R^jは炭素数１～１５の炭化水素基である。）具体的には、$LiAl(C_2H_5)_4$、$LiAl(C_7H_{15})_4$などが挙げられる。|

【００９２】第II族金属の有機金属化合物としては、下記一般式で表される化合物を例示できる。|

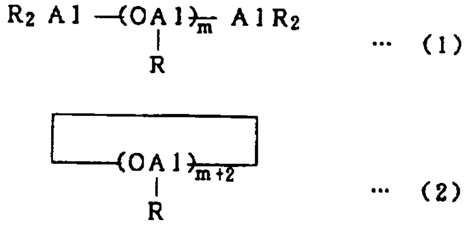
$R^kR^lM^2$

（式中、R^k、R^lは炭素数１～１５の炭化水素基あるいはハロゲンであり、互いに同一でも異なっていてもよいが、いずれもハロゲンである場合は除く。M^2はＭｇ、Ｚｎ、Ｃｄである。）具体的には、ジエチル亜鉛、ジエチルマグネシウム、ブチルエチルマグネシウム、エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリドなどが挙げられる。

【００９３】これらの化合物は、２種以上併用することもできる。このような［B-2］有機アルミニウムオキシ化合物としては、具体的には下記一般式（１）および（２）で表されるアルミノオキサン類を例示することができる。

【００９４】

【化３】



$$R_2Al{-}(\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{OAl}})_m{-}AlR_2 \quad \cdots (1)$$

$$(\underset{\displaystyle R}{\underset{|}{OAl}})_{m+2} \quad \cdots (2)$$

【００９５】（一般式（１）および（２）において、Ｒはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、ｍは２以上、好ましくは５～４０の整数である。）ここで、このアルミノオキサンは式（$OAl(R^1)$）で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位および式（$OAl(R^2)$）で表わされるアルキルオキシアルミニウム単位［ここで、R^1およびR^2はＲと同様の炭化水素基を例示することができ、R^1およびR^2は相異なる基を表わす］からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。そ

[0091] As complexed alkylate of Group I metal and aluminum, compound which is displayedwith below-mentioned General Formula can be illustrated.

$M_1 Al R_{j4}$

(In Formula, M_1 is Li , Na and K, theR_j is carbon number 1 to 15 hydrocarbon group.) concretely, you can list Li Al $(C_2 H_5)_4$ and Li Al $(C_7H_{15})_4$ etc.

[0092] As organometallic compound of Group II metal, compo und which is displayed with thebelow-mentioned General Formula can be illustrated.

$R_kR_l M_2$

(In Formula, R_k and R_l to be carbon number 1 to 15 hydrocar bon group or halogen,being mutually same and differing, it is possible to be, but whenit is a halogen, you exclude in each case. M_2 is Mg , Zn and Cd.) concretely, you can list diethyl zinc , diethyl magnesium , butyl ethyl magnesium , the ethyl magnesium chloride and butyl magnesium chloride etc.

[0093] These compound can also jointly use 2 kinds or more. As this kind of [B-2] organoaluminum oxy compound, concretely it is possible to illustrate thebelow-mentioned General Formula (1) and aluminoxane which are displayed with (2).

[0094]

[Chemical Formula 3]

[0095] (In General Formula (1) and (2), R is methyl group , et hyl group , propyl group and butyl group or other hydrocarbon group, is preferably methyl group , ethyl group and especially preferably methyl group, them is integer of 2 or more and preferably 5 to 40.) Here, this aluminoxane may be formed from mixed alkyl oxyaluminum unit which consists of thealkyl oxyaluminum unit [Here, as for R_1 and R_2 it is possible to illustrate hydrocarbon group which issimilar to R R_1 and R_2 displays different group] which is displayed with alkyl oxyaluminum unit and type (O Al (R_2)) which aredisplayed with type (O Al (R_1)). In that case, methyl oxyaluminum unit (O

の場合には、メチルオキシアルミニウム単位（OAl(CH_3))`を３０モル%以上、好ましくは５０モル%以上、特に好ましくは７０モル%以上の割合で含む混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されたアルミノオキサンが好適である。|

【００９６】本発明で用いられる［B-2］有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、また本出願人らによって見出されたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【００９７】このようなアルミノオキサンの製造法として、たとえば次の方法を例示することができる。

（１）吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第１セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

【００９８】（２）ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水を作用させる方法。

【００９９】（３）デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ化合物を反応させる方法。

【０１００】これらの方法のうちでは、（１）の方法を採用するのが好ましい。なお該アルミノオキサンは、少量のアルミニウム以外の有機金属成分を含有していても差しつかえない。また回収された上記アルミノオキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

【０１０１】アルミノオキサンの製造の際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウム

Al (CH_3)) aluminoxane which was formed from mixed alkyl oxyaluminum unitwhich is included at ratio of 30 mole% or greater, preferably 50 mole% or greater and particularly preferably 70 mole% or greater isideal.

[0096] [B-2] organoaluminum oxy compound which is used with this invention may be aluminoxane of the prior public knowledge, to be benzene insoluble organoaluminum oxy compound which is discovered in addition by this applicantand others is possible.

[0097] As production method of this kind of aluminoxane, it is possible to illustrate the for example following method.

(1) Adding trialkyl aluminum or other organo-aluminum compound to compound or contain water of crystallization salts, the for example magnesium chloride hydrate, copper sulfate hydrate, aluminum sulfate hydrate, nickel sulfate hydrate and cerous chloride hydrate or other hydrocarbon medium suspension which contain theadsorbed water, method which reacts.

[0098] (2) Method which water operates trialkyl aluminum or other organo-aluminum compound directly in benzene ,the toluene, ethyl ether and tetrahydrofuran or other medium.

[0099] (3) In decane, benzene and toluene or other medium in trialkyl aluminum or other organo-aluminum compound, dimethyl tin oxide and the dibutyl tin oxide or other organotin compound method which reacts.

[0100] Among these method, it is desirable to adopt method of (1). Furthermore as for said aluminoxane, containing organometal component otherthan aluminum of trace, it does not become inconvenient. In addition distilling solvent or unreacted organo-aluminum compound from solution of theabove-mentioned aluminoxane which recovers after removing, redissolving it ispossible to solvent to do.

[0101] Concretely, trimethyl aluminum, triethyl aluminum, tripropyl aluminum, triisopropyl aluminum, tri n- butyl aluminum, the triisobutyl aluminum, tri s-butyl aluminum, tri t- butyl aluminum, tri pentyl aluminum, tri hexyl aluminum, trioctyl aluminum and the tridecyl aluminum or other trialkyl aluminum; tricyclo hexyl aluminum and tricyclo octyl aluminum or other tricycloalkyl aluminum; dimethyl aluminum chloride, diethyl aluminum chloride, diethyl aluminum bromide andthe diisobutyl aluminum chloride or other dialkyl aluminum halide; diethyl aluminum hydride and diisobutyl aluminum hydride or other dialkyl aluminum hydride; you can list dimethyl aluminum methoxide and the diethyl aluminum ethoxide or other dialkyl aluminum alkoxide; diethyl aluminum

クロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

【０１０２】また下記一般式で表わされるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

$(i\text{-}C_4H_9)x\ Aly\ (C_5H_{10})z$

（式中、x、y、zは正の数であり、z≧２xである。）これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。

【０１０３】上記の有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。またアルミノオキサンの製造の際に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類が挙げられる。これらのうち特に芳香族炭化水素が好ましく用いられる。

【０１０４】なお本発明では、［A］遷移金属化合物触媒成分が［A-1］固体状チタン触媒成分または［A-2］三塩化チタン系触媒成分である場合には、［B］有機金属化合物触媒成分は、［B-1］有機アルミニウム化合物であることが好ましく、［A］遷移金属化合物触媒成分が［A-3］メタロセン化合物である場合には、［B］有機金属化合物触媒成分は、［B-2］有機アルミニウムオキシ化合物であることが好ましい。

【０１０５】またこのような［A］遷移金属化合物触媒成分および［B］有機金属化合物触媒成分にα-オレフィンとポリエン化合物とを予備共重合させるに際して、必要に応じて前述した電子供与体（ａ）または下記のような電子供与体（ｂ）を用いてもよい。

【０１０６】電子供与体（ｂ）としては、下記一般式で示される有機ケイ素化合物を用いることができる。

phenoxide or other dialkyl aluminum aryloxide etc as organo-aluminum compound which is used case of productionof aluminoxane.

[0102] In addition it is possible also to use isoprenyl aluminum which is displayedwith below-mentioned General Formula.

$(i\text{-} C4\ H9)\ x\ \ Al\ y\ (C5H10)z$

(In Formula, x, y and z are positive number, arethe z≥2x.) A mong these, trialkyl aluminum especially is desirable.

[0103] Above-mentioned organo-aluminum compound is used, or combining with alone. In addition is used case of production of aluminoxane as solventwhich, benzene, toluene, xylene, cumene, cymene or other aromatic hydrocarbon, pentane, the hexane, heptane, octane, decane, dodecane, hexadecane, the octadecane or other aliphatic hydrocarbon, cyclopentane, cyclohexane, cyclooctane, methyl cyclopentane or other cycloaliphatic hydrocarbon, gasoline, the illuminating oil, gas oil or other petroleum distillate or above-mentioned aromatic hydrocarbon, halide compound of aliphatic hydrocarbon andthe cycloaliphatic hydrocarbon you can list chlorinated product, brominated substance or other hydrocarbon solvent, ethyl ether and tetrahydrofuran or other ethersespecially. It can use especially aromatic hydrocarbon among these desirably.

[0104] Furthermore with this invention, when [A] transition metal compound catalyst component is [A-1] solid state titanium catalyst component or the[A-2] titanium trichloride-based catalyst component, as for [B] organometallic compound catalyst component, it is desirable to be a [B-1] organo-aluminum compound, whenthe [A] transition metal compound catalyst component is [A-3] metallocene compound, as for [B] organometallic compound catalyst component, it is desirable tobe a [B-2] organoaluminum oxy compound.

[0105] In addition in this kind of [A] transition metal compound catalyst component and [B] organometallic compound catalyst component preparatory itcopolymerizes α-olefin and polyene compound at time of, according to need likethe electron donor (a) or description below which is mentioned earlier makinguse of electron donor (b) it is good.

[0106] As electron donor (b), organosilicon compound which is shown with below-mentioned General Formulacan be used.

（式中、RおよびR’は炭化水素基であり、0＜n＜4である）上記のような一般式で示される有機ケイ素化合物として具体的には、下記のような化合物が挙げられる。

【0107】トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジメトキシシラン、t-ブチルメチルジエトキシシラン、t-アミルメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ビスo-トリルジメトキシシラン、ビスm-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、ビスp-トリルジエトキシシラン、ビスエチルフェニルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、γ-クロルプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキシシラン、n-ブチルトリエトキシシラン、iso-ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、クロルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、2-ノルボルナントリメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、ケイ酸エチル、ケイ酸ブチル、トリメチルフェノキシシラン、メチルトリアリロキシ(allyloxy)シラン、ビニルトリス（β-メトキシエトキシシラン）、ビニルトリアセトキシシラン、ジメチルテトラエトキシジシロキサン、シクロペンチルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、2,3-ジメチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス（2-メチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ビス（2,3-ジメチルシクロペンチル）ジメトキシシラン、ジシクロペンチルジエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、トリシクロペンチルエトキシシラン、ジシクロペンチルメチルメトキシシラン、ジシクロペンチルエチルメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、ジシクロペンチルメチルエトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシラン、シクロペンチルジエチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルエトキシシラン。

【0108】これらのうち、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、t-ブチルトリエトキ

Concretely, as description below you can list compound as in (In Formula, R and R' is hydrocarbon group, is 0<n<4.)description above as organosilicon compound which is shown with General Formula.

[0107] Trimethyl methoxy silane , trimethyl ethoxy silane , dimethyl dimethoxy silane , dimethyl diethoxy silane , diisopropyl dimethoxy silane , t-butyl methyl dimethoxy silane , t-butyl methyl diethoxy silane , t- amyl methyl diethoxy silane , biphenyl dimethoxy silane , phenylmethyl dimethoxy silane , diphenyl diethoxy silane , bis o- tolyl dimethoxy silane , bis m-tolyl dimethoxy silane , bis p- tolyl dimethoxy silane , bis p-tolyl diethoxy silane , bis ethyl phenyl dimethoxy silane , dicyclohexyl dimethoxy silane , cyclohexyl methyl dimethoxy silane , cyclohexyl methyl diethoxy silane , ethyl trimethoxysilane , ethyl triethoxysilane , vinyl trimethoxysilane , methyl trimethoxysilane , n- propyl triethoxysilane , decyl trimethoxysilane , decyl triethoxysilane , phenyl trimethoxysilane , γ- chloro propyl trimethoxysilane , methyl triethoxysilane , ethyl triethoxysilane , vinyl triethoxysilane , t-butyl triethoxysilane , n- butyl triethoxysilane , iso- butyl triethoxysilane , phenyl triethoxysilane , γ- aminopropyl triethoxysilane , chloro triethoxysilane , ethyl tri isopropoxy silane , vinyl tributoxy silane , cyclohexyl trimethoxysilane , cyclohexyl triethoxysilane , 2- norbornane trimethoxysilane , 2- norbornane triethoxysilane , 2- norbornane methyl dimethoxy silane , ethyl silicate , butyl silicate , trimethyl phenoxy silane , methyl triallyloxy (allyloxy) silane , vinyl tris (β- methoxy ethoxy silane), vinyl triacetoxy silane , dimethyl tetra ethoxy disiloxane , cyclopentyl trimethoxysilane , 2- methyl cyclopentyl trimethoxysilane , 2, 3- dimethyl cyclopentyl trimethoxysilane , cyclopentyl triethoxysilane , dicyclo pentyl dimethoxy silane , bis (2- methyl cyclopentyl) dimethoxy silane , bis (2, 3- dimethyl cyclopentyl) dimethoxy silane , dicyclo pentyl diethoxy silane , tricyclo pentyl methoxy silane , tricyclo pentyl ethoxy silane , dicyclo pentyl methyl methoxy silane , dicyclo pentyl ethyl methoxy silane , hexenyl trimethoxysilane , dicyclo pentyl methyl ethoxy silane , cyclopentyl dimethyl methoxy silane , cyclopentyl diethyl methoxy silane and cyclopentyl dimethyl ethoxy silane .

[0108] Among these, it can use ethyl triethoxysilane , n- propyl triethoxysilane , t-butyl triethoxysilane , vinyl

シシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ビスp-トリルジメトキシシラン、p-トリルメチルジメトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、2-ノルボルナントリエトキシシラン、2-ノルボルナンメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ヘキセニルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリエトキシシラン、トリシクロペンチルメトキシシラン、シクロペンチルジメチルメトキシシランなどが好ましく用いられる。|

【０１０９】これらの有機ケイ素化合物は、２種以上組み合わせて用いることもできる。さらに本発明では、電子供与体（ｂ）として、2,6-置換ピペリジン類；2,5-置換ピペリジン類；N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類；1,3-ジベンジルイミダゾリジン、1,3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換メチレンジアミン類などの含窒素電子供与体、トリエチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類などリン含有電子供与体、2,6-置換テトラヒドロピラン類、2,5-置換テトラヒドロピラン類などの含酸素電子供与体を用いることもできる。|

【０１１０】上記のような電子供与体（ｂ）は２種以上併用することができる。本発明では、オレフィン系重合体を製造するに際して、まず上述したような［Ａ］遷移金属化合物触媒成分と［Ｂ］有機金属化合物触媒成分とに、オレフィンとポリエン化合物とを共重合させて予備重合触媒を形成している。

【０１１１】予備重合に用いられるオレフィンとしては、エチレンおよび炭素数３～２０のα-オレフィンが挙げられ、炭素数３～２０のα-オレフィンとして具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4,4-ジメチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ヘキセン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらのオレフィンは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【０１１２】これらのうち、エチレンが好ましく用いられる。予備重合で用いられるオレフィンは、後述する本重合で用いられるα-オレフィンと同一であっても、異なっていてもよい。

triethoxysilane ,the phenyl triethoxysilane , vinyl tributoxy silane , biphenyl dimethoxy silane , phenylmethyl dimethoxy silane , bis p- tolyl dimethoxy silane , p- tolyl methyl dimethoxy silane , the dicyclohexyl dimethoxy silane , cyclohexyl methyl dimethoxy silane , 2- norbornane triethoxysilane , 2- norbornane methyl dimethoxy silane , phenyl triethoxysilane , dicyclo pentyl dimethoxy silane , the hexenyl trimethoxysilane , cyclopentyl triethoxysilane , tricyclo pentyl methoxy silane and cyclopentyl dimethyl methoxy silane etc desirably.

[0109] These organosilicon compound can also use, 2 kinds or more combining. Furthermore with this invention, 2,6- substituted piperidine; 2,5- substituted piperidine; N,N,N',N'- tetramethyl methylene diamine and theN,N,N',N'- tetraethyl methylene diamine or other substituted methylenediamine; 1, 3- dibenzyl imidazolidine and 1, 3- dibenzyl-2- phenyl imidazolidine or other substituted methylenediamine or other nitrogen-containing electron donor , triethyl phosphite , tri n- propyl phosphite , tri isopropyl phosphite ,the tri n- butyl phosphite , triisobutyl phosphite , diethyl n- butyl phosphite and diethyl phenyl phosphite or other phosphite ester etc it is possible alsoas electron donor (b), to use phosphorus content electron donor , 2,6- substituted tetrahydropyran and 2,5- substituted tetrahydropyran or other oxygen containing electron donor.

[0110] As description above 2 kinds or more it can jointly use e lectron donor (b). With this invention, when olefin polymer is produced, in [A] transition metal compound catalyst component and [B] organometallic compound catalyst component first an above-mentioned way, copolymerizing with olefin andthe polyene compound, it forms prepolymerization catalyst.

[0111] You can list ethylene and carbon number 3 to 20 α-ole fin as olefin which is used forthe prepolymerization, concretely, you can list propylene , 1- butene , 1- pentene ,the 1- hexene , 3- methyl-1- butene , 3- methyl-1- pentene , 3- ethyl-1- pentene , 4- methyl-1- pentene , 4, 4- dimethyl-1- pentene , the 4- methyl-1- hexene , 4, 4- dimethyl-1- hexene , 4- ethyl-1- hexene , 3- ethyl-1- hexene , 1- octene , 1- decene , the 1- dodecene , 1- tetradecene , 1- hexadecene , 1- octadecene and 1- eicosene etc as carbon number 3 to 20 α-olefin. These olefin are used, or combining with alone.

[0112] Among these, it can use ethylene desirably. As for olefi n which is used with prepolymerization, also it is possiblebeing same as α-olefin which is used with this polymerizationwhich it mentions later to differ.

【０１１３】また予備重合に用いられるポリエン化合物として具体的には、以下のような化合物が挙げられる。4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、6-メチル-1,6-オクタジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、6-エチル-1,6-オクタジエン、6-プロピル-1,6-オクタジエン、6-ブチル-1,6-オクタジエン、6-メチル-1,6-ノナジエン、7-メチル-1,6-ノナジエン、6-エチル-1,6-ノナジエン、7-エチル-1,6-ノナジエン、6-メチル-1,6-デカジエン、7-メチル-1,6-デカジエン、6-メチル-1,6-ウンデカジエン、1,4-ヘキサジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,6-オクタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、ブタジエン、イソプレンなどの脂肪族ポリエン化合物；ビニルシクロヘキセン、ビニルノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1,5-ジアリルシクロオクタン、1,3,4-トリビニルシクロヘキサン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3-ビニルシクロペンタンなどの脂環族ポリエン化合物；ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼンなどの芳香族ポリエン化合物など。

【０１１４】これらのポリエン化合物は、オレフィンとの共重合（予備重合）に際して単独であるいは組み合わせて用いられる。本発明では、上記のようなポリエン化合物のうち、炭素数が７以上であり、かつ両末端にオレフィン性二重結合を有するポリエン化合物が好ましく用いられ、さらに両末端にオレフィン性二重結合を有する脂肪族または脂環族ポリエン化合物がより好ましく用いられる。

【０１１５】具体的には、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエン、1,5,9-デカトリエン、1,4-ジビニルシクロヘキサン、1,3-ジビニルシクロペンタン、1,5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1,4-ジアリルシクロヘキサンなどが好ましく用いられる。

【０１１６】これらのうちでも、炭素数が８以上、好ましくは炭素数が１０以上の脂肪族ポリエン化合物、特に好ましくは炭素数が１０以上の直鎖状脂肪族ポリエン化合物を用いるが望ましい。

【０１１７】本発明では、上記のようなオレフィンとポリエン化合物とを共重合（予備重合）させるに際して、エチレン／1,7-オクタジエン、エチレン／1,9-デカジエン、エチレン／1,1-3-テトラデカジエン、エチレン／1,

[0113] In addition concretely, like below you can list compound asthe polyene compound which is used for prepolymerization. 4- methyl-1, 4- hexadiene , 5- methyl-1, 4- hexadiene , 6- methyl-1,6- octadiene , 7- methyl-1,6- octadiene , 6- ethyl-1,6- octadiene , 6- propyl-1,6- octadiene , 6- butyl-1,6- octadiene , 6- methyl-1,6- nonadiene , 7- methyl-1,6- nonadiene , 6- ethyl-1,6- nonadiene ,7- ethyl-1,6- nonadiene , 6- methyl-1,6- decadiene , 7- methyl-1,6- decadiene , 6- methyl-1,6- undecadiene , 1, 4- hexadiene , 1,5- hexadiene , 1,6- heptadiene , 1,6- octadiene , 1,7- octadiene , 1,8- nonadiene ,1, 9- decadiene , 1,1 3- tetradecadiene , 1,5,9- decatriene , butadiene and isoprene or other aliphatic polyene compound vinyl cyclohexene , vinyl norbornene , ethylidene norbornene dicyclopentadiene , cyclooctadiene , 2,5- norbornadiene , 1, 4- divinyl cyclohexane , 1, 3- divinyl cyclohexane , 1, 3- divinyl cyclopentane , 1,5- divinyl cyclooctane , 1- allyl- 4- vinyl cyclohexane , 1, 4- diallyl cyclohexane , 1- allyl-5- vinyl cyclooctane , 1,5- diallyl cyclooctane , 1,3, 4- tri vinyl cyclohexane , 1- allyl- 4- isopropenyl cyclohexane , 1- isopropenyl- 4- vinyl cyclohexane and 1- isopropenyl- 3- vinyl cyclopentane or other cycloaliphatic polyene compound ; divinyl benzene and vinyl isopropenyl benzene or other aromatic polyene compound etc.

[0114] These polyene compound are used or combining with alone, in case of thecopolymerization (prepolymerization) of olefin. With this invention, as description above among polyene compound, carbon number is the7 or greater, it can us polyene compound which at same time possesses olefinic double bondin both ends desirably, furthermore it can use aliphatic or cycloaliphatic polyene compound whichpossesses olefinic double bond in both ends more desirably.

[0115] Concretely, it can use 1,6- heptadiene , 1,7- octadiene , 1,9- decadiene , 1,1 3- tetradecadiene , the1,5,9- decatriene , 1, 4- divinyl cyclohexane , 1, 3- divinyl cyclopentane , 1,5- divinyl cyclooctane , 1- allyl- 4- vinyl cyclohexane and 1, 4- diallyl cyclohexane etcdesirably.

[0116] carbon number 8 or more and preferably carbon number aliphatic polyene compound of 10 or more, particularly preferably carbon numberuse straight chain aliphatic polyene compound of 10 or more even among these, but it is desirable.

[0117] With this invention, it is desirable to copolymerize with combination ofthe ethylene /1,7- octadiene , ethylene /1,9- decadiene , ethylene /1, 1- 3- tetradecadiene , ethylene /1,5,9- decatriene , propylene /1,9- decadiene , propylene /1,5,9-

5, 9-デカトリエン、プロピレン／1, 9-デカジエン、プロピレン／1, 5, 9-デカトリエン、ブテン／1, 9-デカジエン、4-メチル-1-ペンテン／1, 9-デカジエン、3-メチル-1-ブテン／1, 9-デカジエン、エチレン／1, 4-ジビニルシクロヘキサン、プロピレン／1, 4-ジビニルシクロヘキサンの組み合わせで共重合させることが好ましい。

【０１１８】本発明では、上記のような［Ａ］遷移金属化合物触媒成分および［Ｂ］有機金属化合物触媒成分に、オレフィンとポリエン化合物とを共重合（予備重合）させるに際して、ポリエン化合物は、オレフィン１モルに対して通常０．００１～５モル、特に好ましくは０．０１～２モルの量で用いられる。

【０１１９】本発明では、予備重合は後述する不活性溶媒の共存下に行うことができ、該不活性溶媒に上記オレフィン、ポリエン化合物および触媒成分を加え、比較的温和な条件下で行うことが好ましい。この際、生成した共重合体が重合媒体に溶解する条件下に行ってもよいし、溶解しない条件下に行ってもよいが、好ましくは溶解しない条件下に行う。

【０１２０】予備重合の際に用いられる不活性溶媒として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。これらの不活性溶媒のうちでは、とくに脂肪族炭化水素を用いることが好ましい。

【０１２１】予備重合は、バッチ式、半連続式、連続式のいずれにおいても行うことができる。予備重合では、本重合における系内の触媒濃度よりも高い濃度の触媒を用いることができる。

【０１２２】予備重合における触媒成分の濃度は、用いられる触媒成分によっても異なるが、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分の濃度は、重合容積１リットル当り、遷移金属原子換算で、通常約０．００１～５０００ミリモル、好ましくは約０．０１～１０００ミリモル、特に好ましくは０．１～５００ミリモルである。

【０１２３】［Ｂ］有機金属化合物触媒成分は、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分１ｇ当り０．０１～２０００ｇ、好ましくは０．０３～１０００ｇ、さらに好ましくは０．０５～２００ｇの重合体が生成するような量で用いられ

decatriene , the butene /1,9- decadiene , 4- methyl-1- pentene /1,9- decadiene , 3- methyl-1- butene /1,9- decadiene , ethylene /1, 4- divinyl cyclohexane and propylene /1, 4- divinyl cyclohexane as descriptionabove copolymerization (prepolymerization) it does olefin and polyene compound atthe time of.

[0118] Usually as for polyene compound, it is used for [A] transition metal compound catalyst component and [B] organometallic compound catalyst component, at quantity of 0.00 1 to 5 mole and particularly preferably 0.01 to 2 mole vis-a-vis olefin 1 molewith this invention, as description above copolymerization (prepolymerization) itdoes olefin and polyene compound at time of.

[0119] With this invention, as for prepolymerization it is possible to do under coexistingof inert solvent which it mentions later it is desirable in said inert solvent todo relatively under moderate temperature condition, above-mentioned olefin , includingthe polyene compound and catalyst component. In this case, it is possible to do under condition which copolymerwhich is formed melts in polymerization medium and, it is possible to do under thecondition which is not melted, but preferably it does under condition whichis not melted.

[0120] Concretely, propane , butane , pentane , hexane , heptane , the octane , decane , dodecane and illuminating oil or other aliphatic hydrocarbon ; cyclopentane , cyclohexane andthe methyl cyclopentane or other cycloaliphatic hydrocarbon ; benzene , toluene and xylene or other aromatic hydrocarbon ; you can list ethylene chloride and chlorobenzene or other halogenated hydrocarbon ; or these blend etc as inert solvent which is used caseof prepolymerization. Among these inert solvent, it is desirable to use especially aliphatic hydrocarbon.

[0121] In which of batch type , semicontinuous system and continuous system to do it is possiblethe prepolymerization. With prepolymerization, catalyst of high concentration can be used in comparisonwith catalyst concentration of inside of system in this polymerizing.

[0122] As for concentration of catalyst component in prepolymerization, with catalyst component which isused it differs, but concentration of [A] transition metal compound catalyst component, with per liter of polymerization volume and the transition metal atom conversion, usually approximately 0.00 1 to 5 000 millimole , preferably approximately0.01 to 1000 millimole , is particularly preferably 0.1 to 500 millimole.

[0123] [B] As for organometallic compound catalyst component, [A] transition metal compound catalyst component per gram 0.01 to 2000g, preferably 0.03 to 1000g, furthermore, it is used atthe kind of quantity which polymer of preferably 0.05 to

、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分中の遷移金属原子１モル当り、通常約０．１～１０００モル、好ましくは約０．５～５００モル、特に好ましくは１～１００モルの量で用いられる。

【０１２４】また本発明では予備重合の際に上述のような電子供与体（ａ）、（ｂ）と同様の電子供与体を用いてもよく、電子供与体は、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分中の遷移金属原子１モル当り０．０１～５０モル、好ましくは０．０５～３０モル、さらに好ましくは０．１～１０モルの量で用いられる。

【０１２５】予備重合の際の反応温度は、通常約－２０～１００℃、好ましくは約－２０～８０℃、さらに好ましくは－１０～４０℃の範囲であることが望ましい。予備重合触媒の調製は、より具体的には、下記のように行われる。

【０１２６】（ｉ）不活性溶媒中で、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分、［Ｂ］有機金属化合物触媒成分および必要に応じて電子供与体を予め接触させて触媒を形成し、この触媒にオレフィンとポリエン化合物とを共重合させて予備重合触媒を形成させる方法。

【０１２７】（ｉｉ）オレフィンとポリエン化合物との混合物中で、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分、［Ｂ］有機金属化合物触媒成分および必要に応じて電子供与体とを予め接触させて触媒を形成し、この触媒にオレフィンとポリエン化合物とを共重合させて予備重合触媒を形成させる方法。

【０１２８】なお予備重合においては、水素のような分子量調節剤を用いることもできる。本発明で用いられる予備重合触媒は、上記のように［Ａ］遷移金属化合物触媒成分および［Ｂ］有機金属化合物触媒成分に、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分１ｇ当り、０．０１～２０００ｇ、好ましくは０．０３～１０００ｇ、さらに好ましくは０．０５～２００ｇの量で上記オレフィンおよびポリエン化合物を共重合させることにより得られる。|

【０１２９】このようにして得られる予備重合触媒は、オレフィンとポリエン化合物との共重合体であるオレフィン・ポリエン共重合体（以下単に「オレフィン・ポリエン共重合体」ということがある。）を含有してなるが、このオレフィン・ポリエン化合物共重合体では、オレフィンから誘導される構成単位が９９．９９９～５０モル％、好ましくは９９．９９９～７０モル％、より好ましく

200g forms, transition metal atom per mole inthe [A] transition metal compound catalyst component, usually approximately 0.1 to 1000 mole , preferablyapproximately 0.5 to 500 mole , is used at quantity of particularly preferably 1 to 100 mole.

[0124] In addition with this invention making use of electron donor which is similar tothe electron donor (a), (b) an above-mentioned way case of prepolymerization it is good, the electron donor, transition metal atom per mole 0.0 1 to 5 0 mole in [A] transition metal compound catalyst component, preferably 0.05 to 30 mole , furthermore is used atthe quantity of preferably 0.1 to 10 mole.

[0125] Case of prepolymerization as for reaction temperature, usuallyapproximately - 20 to 100 °C , preferably approximately - 20 to 80 °C , furthermore it isdesirable to be a range of preferably - 10 to 40 °C. Manufacturing prepolymerization catalyst is done, more concretely, asdescription below.

[0126] (I) In inert solvent, [A] transition metal compound catalyst component , [B] organometallic compound catalyst component and according to need electron donor contactingbeforehand, method where it forms catalyst, copolymerizes with theolefin and polyene compound in this catalyst and forms prepolymerization catalyst.

[0127] (Ii) In blend of olefin and polyene compound, [A] transition metal compound catalyst component , contacting withthe [B] organometallic compound catalyst component and according to need electron donor beforehand, method where it forms thecatalyst, copolymerizes with olefin and polyene compound in this catalyst andforms prepolymerization catalyst.

[0128] Furthermore it is possible also to use molecular weight regulator like hydrogenregarding prepolymerization. prepolymerization catalyst which is used with this invention, as description above isacquired to [A] transition metal compound catalyst component and [B] organometallic compound catalyst component, [A] transition metal compound catalyst component per gram , 0.01 to 2000g andthe preferably 0.03 to 1000g, furthermore by above-mentioned olefin and copolymerizingthe polyene compound at quantity of preferably 0.05 to 200g.

[0129] Is acquired in this way as for prepolymerization catalyst which, Containing olefin * polyene copolymer (There are times when below " olefin * polyene copolymer " with you say simply.) which is a copolymer of olefin and polyene compound,it becomes, but with this olefin * polyene compound copolymer, constituting unit which is induced from the olefin 99.999 to 50 mole% , preferably 99.999 to 70 mole% and

は９９．９９５～７５モル%、さらに９９．９９～８０モル%、特に好ましくは９９．９５～８５モル%の量で、ポリエン化合物から誘導される構成単位が０．００１～５０モル%、好ましくは０．００１～３０モル%、より好ましくは０．００５～２５モル%、さらに好ましくは０．０１～２０モル%、特に好ましくは０．０５～１５モル%の量で含有されていることが望ましい。

【０１３０】ここで上記共重合体中のオレフィンから誘導される構成単位の割合（モル分率）は、以下のようにして測定される。

〔モル分率測定方法〕ヘキサクロロブタジエン２．０ｍｌに共重合体０．３５ｇを加えて熱溶解させる。この溶液をグラスフィルター（Ｇ２）で濾過した後、濾液に重水素化ベンゼン０．５ｍｌを加えて、内径１０mmのＮＭＲチューブに装入する。

【０１３１】これを日本電子（株）製GX-270型ＮＭＲ測定装置を用いて、１２０℃で^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルを測定する。積算回数は、２００００回以上である。上記のようにして得られる^{13}Ｃ－ＮＭＲスペクトルから、オレフィンから誘導される構成単位（以下単に構成単位とする）に由来するピーク強度と、ポリエン化合物構成単位に由来するピーク強度あるいはピーク強度の総和とを求め、これらからオレフィン構成単位のモル分率を求めることができる。

【０１３２】具体的には、たとえばBovey らの方法（Academic Press P80(1972)）や、Rayらの方法（Macromolecules, 10 ,773(1977) ）などをオレフィンから誘導される構成単位の量を決定することができる。

【０１３３】なおオレフィン系共重合体が、上述したようなヘキサクロロブタジエンに溶解しない場合には、後述するように重合時に消費されるオレフィン、およびポリエン化合物の量を測定することにより、該共重合体の構成単位を算出することができる。具体的にはポリエンから誘導される構成単位のモル%［Ｐモル%］は、下記のように算出される。

【０１３４】

【数１】

more preferably 99.995 to 75 mole%, furthermore at quantityof 99.99 to 80 mole% and particularly preferably 99.95 to 85 mole%, constituting unit which is induced from polyene compoundthe 0.00 1 to 5 0 mole%, preferably 0.001 to 30 mole% and more preferably 0.005 to 25 mole%, furthermore being contained at thequantity of preferably 0.01 to 20 mole% and particularly preferably 0.05 to 15 mole% is desirable.

[0130] Relative (molar proportion) of constituting unit which here is induced from olefin inthe above-mentioned copolymer is measured like below .

[Molar proportion test method] Heat it melts in hexachlorobutadiene 2.0 ml including copolymer 0.35g. After filtering this solution with glass filter (G2), in filtrate it loads inthe nmr tube of internal diameter 10 mm including deuterated benzene 0.5 ml.

[0131] This making use of Jeol Ltd. (DB 69-056-5023) make G X-270 type nmr spectrometer, ^{13}C-nmr spectrum ismeasured with 120 °C. number of integrations is 20000 time or greater. From ^{13}C-nmr spectrum which is acquired as description above, it seeks withthe peak intensity and sum of peak intensity which derives in constituting unit (Below it makes constituting unit simply.)which is induced from olefin or peak intensity which derives in the polyene compound constituting unit it is possible to seek molar proportion of olefin constituting unit from these.

[0132] Concretely, method (Academic Press P80(1972)) of for example Bovey and others and method (Macromolecules (0024-9297, MAMOBX) , 10 ,773(1977)) etc of theRay and others quantity of constituting unit which is induced from theolefin can be decided.

[0133] Furthermore when olefin copolymer, it does not melt in hexachlorobutadiene a above-mentioned way, as mentioned later, when polymerizing constituting unitof said copolymer can be calculated by measuring quantity of olefin ,and polyene compound which are consumed. mole% [P mole%] of constituting unit which is induced concretely from polyene iscalculated, as description below.

[0134]

[Mathematical Formula 1]

$$[P] = \frac{([P_0] - [P_r]) \times 100}{([P_0] - [P_r]) + ([\alpha_0] - [\alpha_r])} \quad [\text{モル\%}]$$

【０１３５】（ここで、

$[P_0]$：重合時に供給されるポリエン化合物のモル数

$[P_r]$：未反応ポリエン化合物のモル数

$[\alpha_0]$：重合時に供給されるオレフィンのモル数

$[\alpha_r]$：未反応オレフィンのモル数）

上記$[\alpha_r]$および$[P_r]$は、重合器中に残存する未反応のオレフィンおよびポリエン化合物をガスクロマトグラフィーなどを用いて測定することにより決定される。

【０１３６】上記のようにして得られる予備重合触媒は、通常、懸濁状態で得られる。このような予備重合触媒は、次工程の重合において、懸濁状態のままで用いることもできるし、生成した予備重合触媒を懸濁液から分離して用いることもできる。

【０１３７】上記懸濁状態で得られた予備重合触媒は、後述する本重合工程において、［Ｂ］有機金属化合物触媒成分または電子供与体をさらに添加しなくてもよい場合がある。

【０１３８】なお本発明では、上述の予備重合に先立って、［Ａ］遷移金属化合物触媒成分および［Ｂ］有機金属化合物触媒成分にオレフィンを予め重合させておくこともできる。

【０１３９】このオレフィンとしては、前述したオレフィンが用いられるが、これらのうち好ましくはα-オレフィン、より好ましくはプロピレンが用いられる。このような予備重合触媒を用いてオレフィンを重合または共重合させると、メルトテンションの高いオレフィン重合体を得ることができる。

【０１４０】なお本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィンの重合に有用な他の成分を含むことができる。本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法では、上記のような予備重合触媒［Ｉ］と、周期律表第Ｉ族～第III族から選ばれる金属を含む有機金属化合物触媒成分［II］との存在下に、オレフィンを重合または共重合させている。この重合の際に用いられる有機金属化合物触媒成分［II］としては、前述した［Ｂ］有機金属化合物触媒成分と同様のものが用いられる。

[0135] (Here,

$[P_0]$: When polymerizing is supplied number of moles of polyene compound which

$[P_r]$: Number of moles of unreacted polyene compound

$[\alpha_0]$: When polymerizing is supplied number of moles of olefin which

$[\alpha_r]$: Number of moles of unreacted olefin)

Description above $[\alpha_r]$ and $[P_r]$ unreacted olefin and polyene compound is decided bymeasuring gas chromatography etc which remain in polymerization vessel making use of.

[0136] Prepolymerization catalyst which is acquired as description above, , isusually acquired with suspension state. Can this kind of prepolymerization catalyst it is possible also to use with while it is a suspension state at time of polymerizing next step, and, separating prepolymerization catalystwhich is formed from suspension, also use.

[0137] There are times when it is not necessary for prepolymerization catalyst which isacquired with above-mentioned suspension state furthermore to add [B] organometallic compound catalyst component or electron donor in this polymerization process which it mentions later.

[0138] Furthermore with this invention, preceding above-mentioned prepolymerization, itcan also polymerize olefin beforehand in [A] transition metal compound catalyst component and [B] organometallic compound catalyst component.

[0139] As this olefin, it can use olefin which is mentioned earlier, butthe preferably α-olefin among these, it can use more preferably propylene. When olefin polymerization or copolymerization is done making use of this kind of prepolymerization catalyst, theolefin polymer where melt tension is high can be acquired.

[0140] Furthermore with this invention, as for catalyst for olefin polymerization, asdescription above, it is possible in addition to each component to includethe useful other component in polymerization of olefin. With manufacturing method of olefin polymer which relates to this invention, as descriptionabove under existing of prepolymerization catalyst [I] and organometallic compound catalyst component [II] which includes themetal which is chosen from Periodic Table Group I to Group III, olefin polymerization or copolymerization is done. It can use those which are similar to

【０１４１】本重合で用いられるオレフィンとして具体的には、エチレンおよび前述の炭素数３～２０のα-オレフィンが挙げられる。さらにスチレン、置換スチレン類、アリルベンゼン、置換アリルベンゼン類、ビニルナフタレン類、置換ビニルナフタレン類、アリルナフタレン類、置換アリルナフタレン類などの芳香族ビニル化合物、ビニルシクロペンタン、置換ビニルシクロペンタン類、ビニルシクロヘキサン、置換ビニルシクロヘキサン類、ビニルシクロヘプタン、置換ビニルシクロヘプタン類、アリルノルボルナンなどの脂環族ビニル化合物、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの環状オレフィン、アリルトリメチルシラン、アリルトリエチルシラン、4-トリメチルシリル-1-ブテン、6-トリメチルシリル-1-ヘキセン、8-トリメチルシリル-1-オクテン、10-トリメチルシリル-1-デセンなどのシラン系不飽和化合物、さらに前述したポリエン化合物が挙げられる。

【０１４２】これらは単独であるいは組み合わせて用いられる。これらのうち、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン、ジメチルスチレン、アリルトリメチルシラン、アリルナフタレンなどが好ましく用いられる。

【０１４３】本発明の本重合において、エチレンまたは炭素数３以上のα-オレフィンの使用量は、オレフィンの種類、触媒の種類などにによっても異なるので一該にはいえないが、最終的に得られるオレフィン系重合体において、エチレンまたは炭素数３以上のα-オレフィンから誘導される構成単位を７０モル%以上の割合で含有するような量で用いられることが好ましい。具体的には、たとえばエチレンとプロピレンとを共重合させる場合には、プロピレンを通常、５０モル%以上の量で、好ましくは６０モル%以上の量で、さらに好ましくは７０モル%以上の量で用いて共重合させる。

【０１４４】本発明では、α-オレフィン以外のオレフィンから誘導される構成単位を３０モル%以下の量で、好ましくは２０モル%以下の量で、より好ましくは１５モル%の量で含有していてもよい。

【０１４５】本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施することができる。重合がスラリー重合の反応形態を採る場合、反応溶媒としては、上述の予備重合に用いら

[B] organometallic compound catalyst component which is mentionedearlier as organometallic compound catalyst component [II] which is used case of this polymerization.

[0141] Concretely, you can list ethylene and aforementioned carbon number 3 to 20 α-olefin as theolefin which is used with this polymerization. Furthermore styrene , substituted styrene, allyl benzene , substituted allyl benzene, vinylnaphthalene , the substituted vinyl naphthalene, allyl naphthalene and substituted allyl naphthalene or other aromatic vinyl compound , vinyl cyclopentane , substituted vinyl cyclopentane, vinyl cyclohexane ,the substituted vinyl cyclohexane, vinyl cycloheptane , substituted vinyl cycloheptane, allyl norbornane or other cycloaliphatic vinyl compound , cyclobutene , cycloheptene , the norbornene , 5- methyl-2- norbornene , tetra cyclododecene , 2- methyl-1,4,5,8- dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a- octahydronaphthalene or other cycloolefin , allyl trimethyl silane , allyl triethyl silane , the 4- trimethylsilyl-1- butene , 6- trimethylsilyl-1- hexene , 8- trimethylsilyl-1- octene and 10- trimethylsilyl-1- decene or other silane unsaturated compound , furthermore you can listthe polyene compound which is mentioned earlier.

[0142] These are used or combining with alone. Among these, it can use ethylene , propylene , 1- butene , 3- methyl-1- butene ,the 3- methyl-1- pentene , 4- methyl-1- pentene , vinyl cyclohexane , dimethyl styrene , allyl trimethyl silane and allyl naphthalene etc desirably.

[0143] At time of main polymerizing of this invention, because in with the ethylene or usage of α-olefin of carbon number 3 or greater differs, types of the olefin, types etc of catalyst, you cannot call to one said . It is desirable to be used at kind of quantity which or containsthe constituting unit which is induced from α-olefin of carbon number 3 or greater at ratio of the70 mole% or greater finally in olefin polymer which is acquired. Concretely, when it copolymerizes with for example ethylene and propylene,usually, at quantity of 50 mole% or greater, at quantity of preferably 60 mole% or greater,furthermore using propylene at quantity of preferably 70 mole% or greater, itcopolymerizes. INDEX 12 TRANSLATED AS: ethylene...

[0144] With this invention, at quantity of 30 mole % or less, at quantity of the preferably 20 mole % or less, it is possible to contain constituting unit which is induced from theolefin other than α-olefin at quantity of more preferably 15 mole%.

[0145] With this invention, solution polymerization , in suspension polymerization or other liquid phase polymerization method or vapor phase polymerization method which it can execute the polymerization. When polymerization takes

れる不活性溶媒と同様の溶媒を用いることもできるし、反応温度において液状のオレフィンを用いることもできる。

【０１４６】本発明の重合方法では、予備重合触媒［Ｉ］は、重合容積１リットル当り予備重合触媒中の遷移金属原子に換算して、通常は約０．００１～１００ミリモル、好ましくは約０．００５～２０ミリモルの量で用いられる。有機金属化合物触媒成分［ＩＩ］は、該化合物［ＩＩ］中の金属原子が、重合系中の予備重合触媒中の遷移金属原子１モルに対し、通常約１～２０００モル、好ましくは約２～５００モルとなるような量で用いられる。

【０１４７】さらに本発明では、上述の電子供与体（ａ）、（ｂ）と同様の電子供与体を用いることができる。電子供与体は、有機金属化合物触媒成分［ＩＩ］の金属原子１モルに対し、通常約０．００１モル～１０モル、好ましくは０．０１モル～５モルの量で用いられる。

【０１４８】重合時に水素を用いれば、得られる重合体の分子量を調節することができ、メルトフローレートの大きい重合体が得られる。本発明では、重合条件は用いるオレフィンによっても異なるが、重合は通常、以下のような条件下で行われる。

【０１４９】重合温度は、通常約２０～３００℃、好ましくは約５０～１５０℃であり、重合圧力は、常圧～１００ｋｇ／ｃｍ^2、好ましくは約２～５０ｋｇ／ｃｍ^{2}である。

【０１５０】本発明では、重合を、バッチ式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を、反応条件を変えて２段以上に分けて行うこともできる。

【０１５１】本発明では本重合において、オレフィンの単独重合体を製造してもよく、また２種以上のオレフィンからランダム共重合体またはブロック共重合体などを製造してもよい。具体的には、ポリプロピレン、ポリ（4-メチル-1-ペンテン）、ポリ（1-ブテン）、ポリ（3-メチル-1-ペンテン）、プロピレン系ランダム共重合体、プロピレン系ブロック共重合体、4-メチル-1-ペンテン系共重合体などを挙げることができる。

【０１５２】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合方法を行うと、高メルトテンションを有するオレフィン系重合体を高い重合活性で製造することができる。

reaction form of slurry polymerization, it ispossible also to use solvent which is similar to inert solvent which isused for above-mentioned prepolymerization as reaction solvent, and, it is possiblealso to use olefin of liquid, in reaction temperature.

[0146] With polymerization method of this invention, as for prepolymerization catalyst [I], converting to transition metal atomin per liter of polymerization volume prepolymerization catalyst, usually approximately 0.001 to 100 millimole, it is used at thequantity of preferably approximately 0.005 to 20 millimole. As for organometallic compound catalyst component [II], usually approximately 1 to 2000 mole, it can usethe metal atom in said compound [II], at kind of quantity which becomes the preferably approximately 2 to 500 mole vis-a-vis transition metal atom 1 mole in prepolymerization catalyst in the polymerization system.

[0147] Furthermore with this invention, electron donor which is similar to theabove-mentioned electron donor (a), (b) can be used. electron donor, usually approximately 0.001 mole to 10 mole, is used at thequantity of preferably 0.01 mole to 5 mole vis-a-vis metal atom 1 mole of organometallic compound catalyst component [II].

[0148] If when polymerizing hydrogen is used, it can adjust the molecular weight of polymer which is acquired, polymer where melt flow rate islarge is acquired. In this invention, as for polymerization condition with olefin which is used itdiffers, but polymerization like below is usuallydone under condition.

[0149] Polymerization temperature, usually approximately 20 to 300 °C, is preferablyapproximately 50 to 150 °C, polymerization pressure, is ambient pressure to 100 kg/cm2 and preferablyapproximately 2 to 50 kg/cm2.

[0150] With this invention, polymerization, regarding any method of the batch type, semicontinuous system and continuous system it is possible to do. Furthermore polymerization, changing reaction condition, dividing into the2 stages or more, it is possible also to do.

[0151] With this invention it is possible to produce homopolymer of olefin at thetime of this polymerizing, in addition from olefin of 2 kinds or more toproduce random copolymer or block copolymer etc is possible. Concretely, polypropylene, poly (4- methyl-1- pentene), poly (1- butene), poly (3- methyl-1- pentene), propylenic random copolymer, the propylene type block copolymer and 4- methyl-1- pentene copolymer etc can be listed.

[0152] When polymerization method of olefin is done as description above making use ofthe catalyst for olefin polymerization, olefin polymer which possesses high melt tension canbe produced with high polymerization activity.

【０１５３】このようにして得られたオレフィン系重合体は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８Ｅに準拠して測定されるメルトフローレート（ＭＦＲ）が、５０００ｇ／10分以下、好ましくは０．０１～３０００ｇ／10分、より好ましくは０．０２～２０００ｇ／10分、特に好ましくは０．０５～１０００ｇ／10分の範囲にある。

【０１５４】また１３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］が、０．０５～２０dl／ｇ、好ましくは０．１～１５dl／ｇ、特に好ましくは０．２～１３dl／ｇの範囲にある。

【０１５５】このようなオレフィン系重合体は、従来のオレフィン重合体に比べて高いメルトテンションを有している。一般にオレフィン重合体のメルトテンションは、オレフィン重合体の種類により異なり、該オレフィン重合体のメルトフローレートと相関関係にあることが知られている。したがって上記のようにして得られたオレフィン系重合体のメルトテンションは、一概に規定することは困難であるが、オレフィン系共重合体のメルトテンション（ＭＴ）と、メルトフローレート（ＭＦＲ）とは下記式を満たしている。

【０１５６】たとえば本重合で形成されるオレフィン系重合体がポリプロピレンである場合には、|

log（ＭＴ）≧－０．８log（ＭＦＲ）＋０．５

好ましくは、

log（ＭＴ）≧－０．８log（ＭＦＲ）＋０．６

さらに好ましくは、|

log（ＭＴ）≧－０．８log（ＭＦＲ）＋０．７

特に好ましくは、

log（ＭＴ）≧－０．８log（ＭＦＲ）＋０．８

で示される式を満たしている。|

【０１５７】このオレフィン系重合体のメルトテンション（ＭＴ）は、上記のようなメルトフローレート（ＭＦＲ）との関係式を満たすと共に、極限粘度（［η］）との間では下記式を満たしている。

【０１５８】log（ＭＴ）≧３．７log（［η］）－１．３

好ましくは、

log（ＭＴ）≧３．７log（［η］）－１．２|

[0153] Olefin polymer which it acquires in this way, conforming to ASTM D1238E, themelt flow rate (MFR) which is measured, below 5000 g/10 min , is a range of preferably 0.01 to 3000 g/10 min , the more preferably 0.02 to 2000 g/10 min and particularly preferably 0.05 to 1000 g/10 min.

[0154] In addition intrinsic viscosity [η] which is measured in 135 °C decalin, is a range ofthe 0.05 to 20 dl/g , preferably 0.1 to 15 dl/g and particularly preferably 0.2 to 13 dl/g.

[0155] This kind of olefin polymer has had high melt tension in comparison with the conventional olefin polymer. Generally melt tension of olefin polymer differs by types of olefin polymer,the melt flow rate of said olefin polymer and being in correlation are informed. Therefore as for melt tension of olefin polymer which it acquires asdescription above, as for stipulating unconditionally it is difficult,but melt tension (MT) and melt flow rate (MFR) of olefin copolymer below-mentioned formula issatisfied.

[0156] When olefin polymer which is formed with main polymerization of for exampleis polypropylene,

Log(MT)≥ - 0.8log(MFR) + 0.5

Preferably ,

Log(MT)≥ - 0.8log(MFR) + 0.6

Furthermore preferably ,

Log(MT)≥ - 0.8log(MFR) + 0.7

Particularly preferably ,

Log(MT)≥ - 0.8log(MFR) + 0.8

So formula which is shown is satisfied.

[0157] Melt tension (MT) of this olefin polymer, as as description above relationship of themelt flow rate (MFR) is filled up, with intrinsic viscosity ([η]) has satisfied below-mentionedformula.

[0158] Log(MT)≥3.7log([η]) - 1.3

Preferably ,

Log(MT)≥3.7log([η]) - 1.2

さらに好ましくは、

$\log(\mathrm{MT}) \geqq 3.7\log([\eta]) - 1.1$

特に好ましくは、

$\log(\mathrm{MT}) \geqq 3.7\log([\eta]) - 1.0$

なおメルトテンションは、以下のように測定される。

【０１５９】東洋精機製作所製ＭＴ測定装置を用いて、ポリマーの溶融温度以上（ポリエチレンの場合は１９０℃、ポリプロピレンの場合は２３０℃）に保持されたシリンダー内にオリフィス、ポリマー７ｇ、ピストンの順に挿入する。５分後、１０ｍｍ／分の速度でピストンを押し下げ、シリンダー底部のオリフィスより溶融ポリマーを押し出す。押し出されたストランドをフィラメント状に引き、荷重検出器のプーリーを通し、巻き取り速度２５ｍ／分のローラーで巻き取る。この時プーリーにかかる応力を測定し、この値をポリマーのメルトテンションとする。

【０１６０】本発明に係る高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体（以下「高ＭＴオレフィン系重合体」という。）は、このようにして得られたオレフィン系重合体に、放射線が照射されている。このように上記のオレフィン系重合体に放射線が照射されると、さらに高いメルトテンションを有するオレフィン重合体となる。

【０１６１】オレフィン系重合体は、放射線が照射される際に粒子状であることが好ましく、粒径は５ｍｍ以下、好ましくは０．１～４．５ｍｍであることが望ましい。なお粒子とは、パウダー、フレーク、顆粒などの形態を含んで意味する。

【０１６２】オレフィン系重合体に放射線が照射される際には、該重合体のβ分散温度以上、かつα分散温度以下の温度で、該オレフィン系重合体の吸収線量として０．１～１００Mrad 、好ましくは０．５～１０Mrad となるように行うことが望ましい。

【０１６３】ここでオレフィン系重合体のβ分散温度とは、該重合体中の分子鎖のうちの結晶部分以外の部分に存在する分子鎖全体の分子運動性が開始される温度を意味する。したがって、この温度以下では該オレフィン系重合体の結晶部分以外に存在する分子鎖の大部分はガラス状態となる。

【０１６４】またα分散温度とは、該オレフィン系重合体の結晶部分にある分子鎖の分子運動性が開始される温

Furthermore preferably,

$\mathrm{Log}(\mathrm{MT}) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.1$

Particularly preferably,

$\mathrm{Log}(\mathrm{MT}) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.0$

Furthermore melt tension is measured, like below .

[0159] Making use of Toyo Seiki Seisakusho make MT measuring apparatus, it inserts in order of theorifice , polymer 7g and piston into cylinder which is kept in themelting temperature or greater (In case of polyethylene in case of 190 °C and polypropylene 230 °C) of polymer. After 5 min, piston is pushed down with velocity of 10 mm/min,the molten polymer is pushed out from orifice of cylinder bottom part. It pulls strand which was pushed out to filament, it retracts withthe roller of windup velocity 25 m/min through pulley of load detector. stress which this time depends on pulley is measured, this valueis designated as melt tension of polymer.

[0160] As for olefin polymer (Below "High MT olefin polymer " with you say.) which possesses high melt tension where it relates tothe this invention, radiation is irradiated to olefin polymer which it acquires inthis way. This way when radiation is irradiated to above-mentioned olefin polymer,furthermore it becomes olefin polymer which possesses high melt tension.

[0161] As for olefin polymer, it is desirable to be a particle occasion where the radiation is irradiated as for particle diameter it is desirable to be a 5 mm or less anda preferably 0.1 to 4.5 mm. Furthermore particle, including powder , flake andthe granule or other form, it means.

[0162] Case where radiation is irradiated to olefin polymer, in order theβ dispersion temperature or higher of said polymer, at same time with temperature of α-dispersion temperature or lower, tobecome 0.1 to 100 Mrad and preferably 0.5 to 10 Mrad as amount of absorbed radiation of said olefin polymer, it isdesirable to do.

[0163] β dispersion temperature of olefin polymer, temperature where molecular mobility of molecular chain entirety whichexists in portion other than crystalline part among molecular chain in said polymeris started is meant here. Therefore, with this temperature or lower major portion of molecular chain which exists otherthan crystalline part of said olefin polymer becomes glassy state.

[0164] In addition α-dispersion temperature, temperature where molecular mobility of molecular chain which isin crystalline

度を意味する。従ってこの温度以上では該オレフィン系重合体の結晶部分は軟化した状態となる。|

【０１６５】すなわち本発明では、オレフィン系重合体の結晶部分が頑強であり、かつ結晶部分以外の分子運動が活発な状態で、オレフィン系重合体に放射線が照射され、結晶部分以外を改質することが重要である。この理由は明らかでないが、通常結晶部分は例えば分子鎖の中央部分などの欠陥のない分子鎖部分で構成されており、また逆に結晶部分以外は分子末端部分などの欠陥部分を多く含んで構成されているため、欠陥のない部分をそのままにし、欠陥部分を多く含む部分を放射線照射により、改質するためと考えられる。|

【０１６６】オレフィン系重合体に対する放射線照射は、空気、窒素ガス、炭酸ガス中などで行うことができるが、オレフィン系重合体のゲル化を防止するには、窒素ガスなどの不活性雰囲気下で行うことが好ましい。

【０１６７】本発明で用いられる放射線としては、電子線、β線、γ線などが挙げられ、放射線源としては、電子線照射装置、原子炉、放射性同位元素などを挙げることができる。これらの中では電子線を用いることが好ましく、電子線照射装置としては市販のものを用いることができる。

【０１６８】本発明では、放射線の照射はバッチ式あるいは連続式のいずれでも行うことができるが、連続式で行うことが好ましい。放射線をオレフィン系重合体に照射すると活性ラジカルが発生する。この活性ラジカルによりオレフィン系重合体の架橋および／または自由端長鎖分岐の生成が起こり、同時に、オレフィン系重合体の分解も進行する。特にオレフィン系重合体がポリプロピレンである場合、架橋剤と架橋助剤を添加しなければ、架橋および／または長鎖分岐の生成よりもオレフィン系重合体の分解の方が進行し易い。また、極微量の酸素が混入しただけでもオレフィン系重合体の分解が大きく促進される。このため、放射線照射後のＭＦＲは、放射線照射前のＭＦＲよりも大きい。しかしＭＦＲが大きくなるとメルトテンションは低下するため、高ＭＴポリオレフィンを得るためにはできるだけＭＦＲの増加が少ない方が望ましい。すなわち、放射線照射量は少ない方が好ましい。一般に、放射線照射量が少ない場合には改質効果が小さいが、本発明の高ＭＴポリオレフィンは少ない放射線照射量でも高い改質効果を有している。

【０１６９】放射線が照射されるオレフィン系重合体は、各種安定剤、顔料などの添加剤を含んでいてもよいが

part of said olefin polymer is started is meant. Therefore with this temperature or higher as for crystalline part of said olefin polymer it becomes thestate which softens.

[0165] Namely with this invention, crystalline part of olefin polymer is obstinate, at thesame time molecule exercise other than crystalline part is active state, it is importantthe radiation to be irradiated by olefin polymer, to improve other than the crystalline part. This reason is not clear. usually crystalline part is formed with molecular chain portion which does nothave center part or other defect of for example molecular chain, in addition conversely other than thecrystalline part including molecule end portion or other defective part mainly, because it is constituted, does theportion which does not have defect that way, it is thought forthe sake of it improves portion which includes defective part mainly withthe irradiation .

[0166] To do at air , nitrogen gas and carbon dioxide gas middle class it is possiblethe irradiation for olefin polymer, but gelation of olefin polymer is prevented, itis desirable to do under nitrogen gas or other inert atmosphere.

[0167] You can list electron beam , β-ray and γ-ray etc as radiation whichis used with this invention, you can list electron beam illumination equipment , atomic reactor and the corresponding radioactive element etc as radiation source. Among these it is desirable, to use electron beam, can use commercial ones asthe electron beam illumination equipment.

[0168] With this invention, can irradiate radiation to do with whichever of thebatch type or continuous system, but it is desirable to do with continuous system. When radiation is irradiated to olefin polymer, active radical occurs. Formation of crosslinking and/or free end long chain branch of olefin polymer happens with this active radical ,simultaneously, advances also disassembly of olefin polymer. Especially when olefin polymer is polypropylene, if crosslinking agent and crosslinking auxiliary agent arenot added, method of disassembling olefin polymer is easy to advance incomparison with formation of crosslinking and/or long chain branch. In addition, oxygen of extremely minute amount is promoted just mixed evendisassembly of olefin polymer largely. Because of this, MFR after irradiation is large in comparison withthe MFR before irradiation. But when MFR becomes large, as for melt tension in order todecrease, in order to obtain high MT polyolefin, one whose increase ofthe MFR is little as much as possible is desirable. As for namely, radiation dose less one is desirable. When generally, radiation dose is little, improved effect is small, but highMT polyolefin of this invention has had high improved effect even with little radiation dose.

[0169] Olefin polymer where radiation is irradiated, various stabilizer , mayinclude pigment or other additive, but irradiation is

、好ましくはこれら添加剤を含まないオレフィン系重合体に放射線照射を行い、次いでオレフィン系重合体を添加剤とともにペレタイズすることが望ましい。

【０１７０】このとき、放射線照射処理を施された高ＭＴオレフィン系重合体は、処理後できるだけ早期に熱安定剤とともにペレタイズして、放射線照射により発生したラジカルの残存物を安定化することが望ましい。このとき用いられる熱安定剤としては、フェノール系耐熱安定剤、燐系耐熱安定剤、硫黄系耐熱安定剤、アミン系耐熱安定剤などが挙げられるが、本発明では、フェノール系熱安定剤が好ましく、さらにはフェノール系耐熱安定剤と燐系耐熱安定剤の併用系が特に好ましい。

【０１７１】放射線照射処理を施した高ＭＴオレフィン系重合体を長時間放置すると、残存活性ラジカルにより架橋が発生し、ゲル分の生成およびインフレーション、Ｔーダイ成膜時にフィッシュアイの生成の原因となる。

【０１７２】このようにオレフィン系重合体に放射線が照射されると高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体となる。本発明の高ＭＴオレフィン系重合体は、ＡＳＴＭ　Ｄ１２３８Ｅに準拠して測定されるメルトフローレートが０．０１～３０００ｇ／10分、好ましくは０．０２～２０００ｇ／10分、より好ましくは０．０５～１０００ｇ／10分である。

【０１７３】また１３５℃デカリン中で測定される極限粘度［η］が、０．０５～２０dl／ｇ、好ましくは０．１～１５dl／ｇ、特に好ましくは０．２～１３dl／ｇである。このような高ＭＴオレフィン系重合体は、従来のオレフィン重合体に比べて高いメルトテンションを有している。

【０１７４】本発明の高ＭＴオレフィン系重合体のメルトテンション（ＭＴ）と、メルトフローレート（ＭＦＲ）とは下記式を満たしている。たとえば、高ＭＴオレフィン系重合体がポリプロピレンである場合では、

$$\log(MT) \geq -0.8\log(MFR) + 0.5$$

好ましくは、

$$\log(MT) \geq -0.8\log(MFR) + 0.6$$

さらに好ましくは、

$$\log(MT) \geq -0.8\log(MFR) + 0.7$$

特に好ましくは、

done in olefin polymer which does notinclude these additive of preferably, it is desirable with additive thepelletize to do olefin polymer next.

[0170] This time, as for high MT olefin polymer which is administered irradiating,after treating with heat stabilizer pelletize doing as much as possible inthe early stage, residue of radical which occurs due to irradiation it isdesirable to be stabilized. phenol type heat resistant stabilizer and phosphorus heat resistant stabilizer , you can list sulfurous heat resistant stabilizer and amine type heat resistant stabilizer etc, as heat stabilizer which this time is used, but with this invention, the phenol type heat stabilizer is desirable, furthermore combined system of phenol type heat resistant stabilizer and phosphorusheat resistant stabilizer especially is desirable.

[0171] When high MT olefin polymer which administers irradiating lengthy standing is done, thecrosslinking occurs due to residual activity radical , becomes cause of formation of thefisheye when forming and inflation and T-die film formation of gel fraction.

[0172] This way when radiation is irradiated to olefin polymer, it becomes theolefin polymer which possesses high melt tension. As for high MT olefin polymer of this invention, conforming to ASTM D1238E, melt flow ratewhich is measured is 0.01 to 3000 g/10 min , preferably 0.02 to 2000 g/10 min and more preferably 0.05 to 1000 g/10 min.

[0173] In addition intrinsic viscosity [η] which is measured in 135 °C decalin, is 0.05 to 20 dl/g ,the preferably 0.1 to 15 dl/g and particularly preferably 0.2 to 13 dl/g. This kind of high MT olefin polymer has had high melt tension in comparison with the conventional olefin polymer.

[0174] Melt tension (MT) and melt flow rate (MFR) of high MT olefin polymer of this invention below-mentionedformula is satisfied. With when for example high MT olefin polymer is polypropylene,

$$\mathrm{Log}(MT) \geq -0.8\log(MFR) + 0.5$$

Preferably ,

$$\mathrm{Log}(MT) \geq -0.8\log(MFR) + 0.6$$

Furthermore preferably ,

$$\mathrm{Log}(MT) \geq -0.8\log(MFR) + 0.7$$

Particularly preferably ,

$\log(MT) \geq -0.8\log(MFR) + 0.8$

で示される関係を満たしている。

【０１７５】この高ＭＴオレフィン系重合体のメルトテンション（ＭＴ）は、上記のようなメルトフローレート（ＭＦＲ）との関係式を満たすと共に、極限粘度（［η］）との間では下記式を満たしている。

【０１７６】たとえば高ＭＴオレフィン系重合体がポリプロピレンである場合には、

$\log(MT) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.3$

好ましくは、

$\log(MT) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.2$

さらに好ましくは、

$\log(MT) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.1$

特に好ましくは、

$\log(MT) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.0$

で示される関係を満たしている。

【０１７７】また本発明の方法で得られた高ＭＴオレフィン系共重合体は、熱キシレンに抽出されない不溶解成分率が１０重量％以下、好ましくは７重量％以下、さらに好ましくは５重量％以下、特に好ましくは３重量％以下であることが好ましい。

【０１７８】上述のように本発明の高ＭＴオレフィン系重合体は、従来の方法で得られるオレフィン重合体に比べてメルトテンションが高い。また該高ＭＴオレフィン系重合体は、剛性、透明性、衝撃強度などの機械的強度、外観に優れている。したがってこのような高ＭＴオレフィン系重合体を用いれば、たとえばフィッシュアイがないなどの外観に優れ、透明性に優れると共に、高い強度を有するフィルムを得ることができる。

【０１７９】

【発明の効果】本発明に係るオレフィン系重合体は、従来公知のオレフィン重合体に比べて高いメルトテンションを有している。また本発明に係るオレフィン系重合体の製造方法によれば、従来公知のオレフィン重合体に比べて高いメルトテンションを有するオレフィン系重合体を製造することができる。このような高ＭＴオレフィン系重合体は、インフレーション成形性に優れているので

$\mathrm{Log}(MT) \geq -0.8\log(MFR) + 0.8$

So relationship which is shown is satisfied.

[0175] Melt tension (MT) of this high MT olefin polymer, as a s description above relationship of themelt flow rate (MFR) is filled up, with intrinsic viscosity ([η]) has satisfied below-mentionedformula.

[0176] When for example high MT olefin polymer is polyprop ylene,

$\mathrm{Log}(MT) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.3$

Preferably,

$\mathrm{Log}(MT) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.2$

Furthermore preferably,

$\mathrm{Log}(MT) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.1$

Particularly preferably,

$\mathrm{Log}(MT) \geq 3.7\log([\eta]) - 1.0$

So relationship which is shown is satisfied.

[0177] In addition as for high MT olefin copolymer which is ac quired with method ofthe this invention, insoluble component proportion which is not extracted in hot xylene 10 wt% or less andthe preferably 7 wt% or less, furthermore being a preferably 5 wt% or less and a particularly preferably 3 wt% or less is desirable.

[0178] Above-mentioned way as for high MT olefin polymer o f this invention, melt tensionis high in comparison with olefin polymer which is acquired with conventional method. In addition said high MT olefin polymer, is superior in stiffness, transparency ,the impact strength or other mechanical strength and external appearance. Therefore if this kind of high MT olefin polymer is used, as it is superior in theor other external appearance which is not for example fisheye, is superior in transparency, filmwhich possesses high strength can be acquired.

[0179]

[Effects of the Invention] Olefin polymer which relates to this i nvention has had high melt tension incomparison with olefin polymer of prior public knowledge. In addition olefin polymer which possesses high melt tension according to themanufacturing method of olefin polymer which relates to this invention, in comparison with theolefin polymer of prior public knowledge can be produced. Because this kind of high

、高い歩留りで、外観、透明性、強度などに優れたインフレーションフィルムなどを、高速で製造することができる。さらにこの高ＭＴオレフィン系重合体は、従来メルトテンションの不足により適用できなかった成形方法、たとえばブロー成形法、真空成形法などによっても成形することができるため、オレフィン系重合体の利用用途が拡大されるようになる。

【０１８０】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【０１８１】

【実施例１】

［固体状チタン触媒成分［Ａ－１］の調製］無水塩化マグネシウム９５．２ｇ、デカン４４２ｍｌおよび2-エチルヘキシルアルコール３９０．６ｇを、１３０℃で２時間加熱反応を行って均一溶液とした後、この溶液中に無水フタル酸２１．３ｇを添加し、さらに、１３０℃にて１時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を溶解させた。このようにして得られた均一溶媒を室温に冷却した後、－２０℃に保持した四塩化チタン２００ｍｌ中にこの均一溶液の７５ｍｌを１時間にわたって滴下装入した。装入終了後、この混合液の温度を４時間かけて１１０℃に昇温し、１１０℃に達したところでフタル酸ジイソブチル（ＤＩＢＰ）５．２２ｇを添加し、これより２時間同温度にて攪拌保持した。２時間の反応終了後、熱濾過にて固体部を採取し、この固体部を２７５ｍｌの四塩化チタンに再懸濁させた後、再び１１０℃で２時間、加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、１１０℃のデカンおよび室温のヘキサンにて溶液中に遊離のチタン化合物が検出されなくなるまで充分洗浄した。以上の操作によって調製した固体状チタン触媒成分［Ａ－１］はヘキサンスラリーとして保存したが、この内の一部を触媒組成を調べる目的で乾燥した。このようにして得られた固体状チタン触媒成分［Ａ－１］の組成は、チタン２．４重量%、塩素６０重量%、マグネシウム２０重量%、ＤＩＢＰ１３．０重量%であった。

【０１８２】［固体状チタン触媒成分［Ａ－１］の予備重合］４００ｍｌの攪拌機付き四つ口ガラス製反応器に、窒素雰囲気下精製ヘキサン２００ｍｌ、トリエチルアルミニウム６ミリモルおよび上記固体状チタン触媒成分

MT olefin polymer is superior in inflation molding characteristic,with high yield rate, blown film etc which is superior in external appearance , the transparency and strength etc, can be produced with high speed. Furthermore as for this high MT olefin polymer, with molding method , for example blow molding method and the vacuum forming method etc which cannot be applied with insufficiency of melt tensionuntil recently because it can form, it reaches point where theutilization application of olefin polymer is expanded.

[0180]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained concretely below, on basis ofthe Working Example, but this invention is not something which is limited in theseWorking Example.

[0181]

[Working Example 1]

[Manufacturing solid state titanium catalyst component [A - 1]] anhydrous magnesium chloride 95.2g, decane 442 ml and 2-ethylhexyl alcohol 390.6g, doing 2 hours heated reaction with 130 °C,after making homogeneous solution , it added phthalic anhydride 21.3g in this solution, furthermore,did 1 hour churning mixture with 130 °C , melted phthalic anhydride. After cooling uniform solvent which it acquires in this way in room temperature, itdripped loaded in titanium tetrachloride 200 ml which is kept in - 20 °C 75 ml ofthis homogeneous solution over 1 hour. After loading ending, 4 hours applying temperature of this mixed solution, thetemperature rise it did in 110 °C, being a place where it reaches to the 110 °C, it added diisobutyl phthalate (DIBP)5.22g, from this with 2 hours same temperature it agitated kept. After reaction termination of 2 hours, solid portion it recovered with hot filtration ,this solid portion in titanium tetrachloride of 275 ml after resuspension , did 2 hours and heated reaction again with 110 °C. After reaction termination, again with hot filtration solid portion, until it recovers,the free titanium compound stops being detected in solution with decane of the 110 °C or hexane of room temperature, satisfactory you washed. solid state titanium catalyst component [A - 1] which is manufactured with operation above retained asthe hexane slurry, but portion among these was dried with object whichinspects catalyst composition. composition of solid state titanium catalyst component [A - 1] which it acquires in this way, was titanium 2. 4 wt% ,the chlorine 60 weight% , magnesium 20 weight% and DIBP13.0 weight%.

[0182] In mixer-equipped four-neck glass reactor of [prepolymerization of solid state titanium catalyst component [A - 1]] 400 ml , purified hexane 200 ml under nitrogen atmosphere, triethyl aluminum 6 millimole andthe above-mentioned solid

［A'－1］をチタン原子換算で２．０ミリモル添加した後、２０℃の温度で６．４リットル／時間の速度でプロピレンを１時間この反応器に供給した。

【０１８３】プロピレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄み液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を２回行った後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒［Ｂ－１］を得た。

【０１８４】［予備重合触媒［Ｉ］－１の調製］４００ｍｌの攪拌機付き四つ口ガラス製反応器に、窒素雰囲気下精製ヘキサン１６７ｍｌ、1,9-デカジエン１ｍｌ、ジエチルアルミニウムエトキサイド５ミリモルおよび上記予備重合触媒［Ｂ－１］をチタン原子換算で０．５ミリモル添加した後、０℃の温度で４時間かけてエチレン１３リットルをこの反応器に供給した。

【０１８５】エチレンの供給が終了したところで反応器内を窒素で置換し、上澄み液の除去および精製ヘキサンの添加からなる洗浄操作を２回行った後、精製ヘキサンで再懸濁して触媒瓶に全量移液して予備重合触媒［Ｉ］－１を得た。

【０１８６】［重合］内容積２リットルのオートクレーブに精製ヘキサン７５０ｍｌを装入し、６０℃、プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム０．７５ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（ＣＭＭＳ）０．７５ミリモルおよび予備重合触媒［Ｉ］－１をチタン原子換算で０．０１５ミリモル装入した。

【０１８７】水素２００ｍｌを導入し、７０℃に昇温した後これを２時間保持してプロピレン重合を行った。重合中の圧力は７kg／cm²Ｇに保った。重合終了後、生成固体を含むスラリーを濾過し、白色粉末と液相部に分離した。乾燥後の白色粉末状重合体の収量は３２６．４ｇ、沸騰ヘプタンによる抽出残率は９８．２％、ＭＦＲは１．７dg／分、見かけ嵩比重は０．４５ｇ／ｍｌ、メルトテンションは８．０ｇであった。一方液相部の濃縮によって、溶媒可溶性重合体１．３ｇを得た。したがって、活性は２１，８００ｇ－ＰＰ／ｍＭ－Ｔｉであり全体におけるＩ．Ｉ．（total-I.I.）は９７．８％であった。

【０１８８】結果を表１に示した。

［放射線照射］電子線照射装置として日新ハイボルテージ製「キュアトロン」を使用した。

state titanium catalyst component [A - 1] 2.0 millimole after adding with titanium atom conversion, withthe temperature of 20 °C propylene was supplied to this reactor of the1 hour with rate of 6.4 liter/hr.

[0183] Being at point where supply of propylene ends, it substitutedinside reactor with nitrogen, twice after doing washing operation whichconsists of addition of removal and purified hexane of supernatant, theresuspension doing with purified hexane, total amount solution transfer doing in catalyst bottle, it acquiredthe prepolymerization catalyst [B - 1].

[0184] [Prepolymerization catalyst [I] In mixer-equipped four-neck glass reactor of manufacturing]400 ml of - 1, purified hexane 167 ml underthe nitrogen atmosphere, 0.5 millimole after adding with titanium atom conversion, 4 hours applyingthe 1,9- decadiene 1 ml , diethyl aluminum ethoxide 5 millimole and above-mentioned prepolymerization catalyst [B - 1] with temperature ofthe 0 °C, it supplied ethylene 13 liter to this reactor.

[0185] Being at point where supply of ethylene ends, it substitutedinside reactor with nitrogen, twice after doing washing operation whichconsists of addition of removal and purified hexane of supernatant, theresuspension doing with purified hexane, total amount solution transfer doing in catalyst bottle, it acquiredthe prepolymerization catalyst [I] - 1.

[0186] [Polymerization] Purified hexane 750 ml was loaded in autoclave of internal volume 2 liter, with 60 °C and the propylene atmosphere triethyl aluminum 0.75 millimole , cyclohexyl methyl dimethoxy silane (CMMS)0.75 millimole and prepolymerization catalyst [I] - 1 0.015 millimole were loaded withthe titanium atom conversion.

[0187] It introduced hydrogen 200 ml , temperature rise after doing, 2 hours it kept thisin 70 °C and did propylene polymerization . pressure which is in midst of polymerizing maintained atthe 7 kg/cm2G. After polymerization termination, it filtered slurry which includes produced solid, separated into white powder and liquid phase part. As for yield of white powder polymer after drying as for extract residual ratio due to the326.4g and boiling heptane as for 98.2 % and MFR as for 1.7 dg/minute and apparent bulk specific gravity as for 0.45 g/ml and melt tension it was a 8.0g. On one hand soluble polymer 1.3g was acquired with concentration of theliquid phase part. Therefore, activity was 21,800g - PP/ mM - Ti and I.I.(total-I.I.) in entirety was the97.8 %.

[0188] Result was shown in Table 1.

[Irradiation] Nissin-High Voltage Co. Ltd. (DB 69-065-1468) make " Curetron " was used as electron beam illumination equipment.

【０１８９】上記粉末状重合体３０ｇにテトラキス［メチレン-3（3,5-t-ブチル-4-ハイドロオキシフェニル）プロピオナート］メタン（チバガイギー製Irganox1010）を3mg添加してパウダーブレンドした後、底面積１００cm^2（１０cm×１０cm）のポリエチレン製袋に、高さが均一となるように充填した。

【０１９０】これを上記の電子線照射装置のコンベア上に置き、窒素雰囲気下で加速電圧２００kVで発生させた電子線ビーム中を通過させた。このときの粉末状重合体の吸収線量は８メガラドであった。電子線照射後の粉末状重合体のＭＦＲは３．６dg／分、メルトテンションは６．４ｇであった。

【０１９１】結果を表２に示した。

【０１９２】

【実施例２】

［重合］内容積２リットルのオートクレーブに精製ヘキサン７５０ml を装入し、２５℃、プロピレン雰囲気にてトリエチルアルミニウム０．７５ミリモル、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン（ＣＭＭＳ）０．７５ミリモルおよび予備重合触媒［Ｉ］－１をチタン原子換算で０．０１５ミリモル装入した。

【０１９３】プロピレンガスの供給を停止し、エチレン７モル%－プロピレン９３モル%の混合ガスの供給を開始した。水素２５０ml を導入し、６０℃に昇温した後これを１．５時間保持してプロピレン－エチレン共重合を行った。重合中の圧力は７kg／cm^{2}Ｇに保った。

【０１９４】結果を表１に示した。

［放射線照射］得られた共重合体を用い実施例１と同様に行った。

【０１９５】結果を表２に示した。

【０１９６】

【実施例３】

［予備重合触媒［Ｉ］－３の調製］精製ヘキサン１６７ml 、7-メチル-1,6-オクタジエン５ml 、ジエチルアルミニウムクロライド５ミリモルおよび上記予備重合触媒［Ｂ－１］をチタン原子換算で０．５ミリモル用い、エチレンを１３リットル反応させたこと以外は実施例１と同様にして予備重合を行ない、予備重合触媒［Ｉ］－３を得た。

[0189] 3 mg adding tetrakis [methylene-3(3,5- t-butyl- 4- hydro oxy phenyl) propionate] methane (Ciba-Geigy Japan Ltd. (DB 69-352-1168) make Irganox1010) in above-mentioned powder polymer 30g, in orderthe powder after blending, in polyethylene bag of bottom surface area 100 cm2 (10 cm X 10 cm), for height tobecome uniform, it was filled.

[0190] You put this on conveyor of above-mentioned electron beam illumination equipment, you passed inthe electron beam beam which under nitrogen atmosphere occurs with acceleration voltage 200 kV. amount of absorbed radiation of powder polymer of this time was 8 mega rad. As for MFR of powder polymer after electron beam illumination as for 3.6 dg/minute and the melt tension it was a 6.4g.

[0191] Result was shown in Table 2.

[0192]

[Working Example 2]

[Polymerization] Purified hexane 750 ml was loaded in autoclave of internal volume 2 liter, with 25 °C and the propylene atmosphere triethyl aluminum 0.75 millimole , cyclohexyl methyl dimethoxy silane (CMMS)0.75 millimole and prepolymerization catalyst [I] - 1 0.015 millimole were loaded withthe titanium atom conversion.

[0193] Supply of propylene gas was stopped, supply of mixed gas of ethylene 7 mole% - propylene 93 mole% wasstarted. It introduced hydrogen 250 ml , temperature rise after doing, 1. 5 hours it kept thisin 60 °C and copolymerized propylene - ethylene. pressure which is in midst of polymerizing maintained atthe 7 kg/cm2G.

[0194] Result was shown in Table 1.

[Irradiation] It did in same way as Working Example 1 making use of copolymer which itacquires.

[0195] Result was shown in Table 2.

[0196]

[Working Example 3]

[Prepolymerization catalyst [I] Manufacturing] purified hexane 167 ml of - 3, 7- methyl-1,6- octadiene 5 ml , diethyl aluminum chloride 5 millimole and theabove-mentioned prepolymerization catalyst [B - 1] 0.5 millimole were used with titanium atom conversion, ethylenethe 13 liter other than thing which reacts prepolymerization was done with assimilar to Working Example 1, prepolymerization catalyst [I] - 3 was

【０１９７】［重合］予備重合触媒［Ｉ］－３を用いたこと以外は実施例１と同様にして重合を行った。

【０１９８】結果を表１に示した。

［放射線照射］得られた共重合体を用い実施例１と同様に行った。

【０１９９】結果を表２に示した。

【０２００】

【比較例１】

［重合］予備重合触媒［Ｂ－１］を用いたこと以外は、実施例１と同様にプロピレン重合を行った。

【０２０１】結果を表１に示した。

［放射線照射］得られた共重合体を用い実施例１と同様に行った。

【０２０２】結果を表２に示した。

【０２０３】

【比較例２】

［重合］予備重合触媒［Ｂ－１］を用いたこと以外は、実施例２と同様にプロピレン－エチレン共重合を行った。

【０２０４】結果を表１に示した。

［放射線照射］得られた共重合体を用い実施例１と同様に行った。

【０２０５】結果を表２に示した。

【０２０６】

acquired.

[0197] [Polymerization] Other than thing which uses prepolymerization catalyst [I] - 3 you polymerized with assimilar to Working Example 1.

[0198] Result was shown in Table 1.

[Irradiation] It did in same way as Working Example 1 making use of copolymer which itacquires.

[0199] Result was shown in Table 2.

[0200]

[Comparative Example 1]

[Polymerization] Other than thing which uses prepolymerization catalyst [B - 1], propylene polymerization was done in thesame way as Working Example 1.

[0201] Result was shown in Table 1.

[Irradiation] It did in same way as Working Example 1 making use of copolymer which itacquires.

[0202] Result was shown in Table 2.

[0203]

[Comparative Example 2]

[Polymerization] Other than thing which uses prepolymerization catalyst [B - 1], it copolymerized in thesame way as Working Example 2 propylene - ethylene.

[0204] Result was shown in Table 1.

[Irradiation] It did in same way as Working Example 1 making use of copolymer which itacquires.

[0205] Result was shown in Table 2.

[0206]

【表１】

[Table 1]

表1

	重合活性 *1	Total I.I. (%)	見掛け嵩比重 (g／ml)	MFR (dg／分)	MT (g)
実施例1	21800	97.8	0.45	1.7	8.0
実施例2	7100	−	0.38	1.5	6.8
実施例3	15400	97.7	0.43	2.6	2.7
比較例1	27100	97.9	0.45	2.4	1.1
比較例2	7300	−	0.38	5.4	0.5

*1： g-PP／mmol-Ti

【０２０７】

[0207]

【表２】

[Table 2]

表2

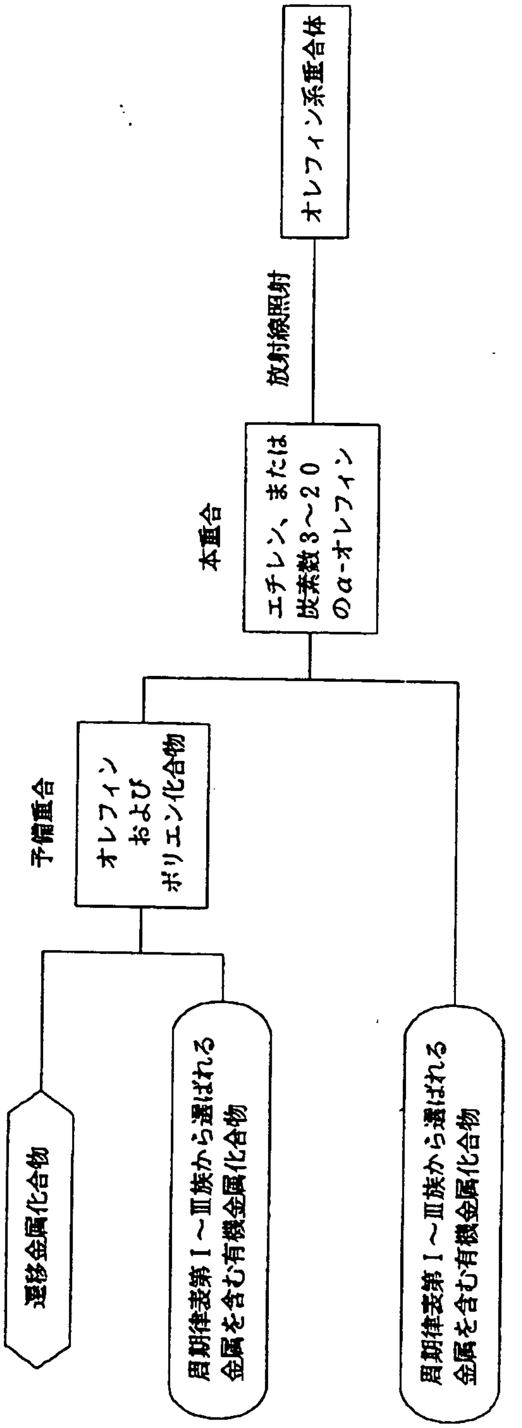
	MFR (dg／分)	MT (g)	logMT+0.8logMFR
実施例1	3.6	6.4	1.25
実施例2	3.5	5.8	1.20
実施例3	5.9	2.0	0.92
比較例1	4.5	0.8	0.43
比較例2	10.5	0.3	0.29

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図１】本発明に係るオレフィン重合触媒の調製工程を示す説明図である。|

[Figure 1] It is a explanatory diagram which shows preparation s tep of olefin polymerization catalyst which relates to thethis invention.


オレフィン系重合体
放射線照射
エチレン、または炭素数３～２０のα-オレフィン
本重合
予備重合
オレフィンおよびポリエン化合物
遷移金属化合物
周期律表第Ⅰ～Ⅲ族から選ばれる金属を含む有機金属化合物
周期律表第Ⅰ～Ⅲ族から選ばれる金属を含む有機金属化合物

【図１】

[Figure 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)